

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANE DA SILVA SEVERO

**COMPORTAMENTO À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**

CURITIBA

2017

FABIANE DA SILVA SEVERO

**COMPORTAMENTO À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto
Coorientador: Prof. Dr. Cristiano José Scheuer

CURITIBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SE498c

Severo, Fabiane da Silva

Comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura / Fabiane da Silva Severo. – Curitiba, 2017.
129 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientador: Sílvia Francisco Brunatto.
Coorientador: Cristiano José Scheuer.

1. Cementação. 2. Aço inoxidável. 3. Martensita. 4. Erosão. 5. Cavitação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Sílvia Francisco. III. Scheuer, Cristiano José. IV. Título.

CDD: 669

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FABIANE DA SILVA SEVERO**, intitulada: "**COMPORTAMENTO À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 01 de Setembro de 2017.



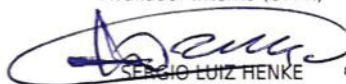
SILVIO FRANCISCO BRUNATTO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



MARCIO MAFRA
Avaliador Externo (UTFPR)



RODRIGO PERITO CARDOSO
Avaliador Interno (UFPR)



SERGIO LUIZ HENKE
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Ao pai celestial, meu Deus e senhor, porque tudo o que me foi possível alcançar foi segundo sua graça e permissão. Ao nosso senhor Jesus Cristo e à santíssima virgem Maria pela divina intercessão e por me guiarem nesta caminhada. À minha mãe e toda a minha família pelo apoio e pelas orações.

Aos meus orientadores:

Professor Silvio Francisco Brunatto, o qual me recebeu na Universidade sem me conhecer, acreditando apenas na minha vontade de aprender, pelo suporte diante das dificuldades e por me ensinar diária e generosamente que a pesquisa não deve dominar o pesquisador e sim o pesquisador é quem deve ter o domínio sobre a pesquisa;

Professor Cristiano José Scheuer, que esteve a todo momento à disposição, auxiliando-me com qualquer dificuldade que eu tivesse, respondendo até as mais simples dúvidas, sempre com muito boa vontade e paciência, com o qual aprendi a importância da dedicação e em prezar pela qualidade no trabalho científico e por me dar a honra de dar continuidade à sua pesquisa, o que fiz de modo bastante humilde. Ao professor Rodrigo Perito Cardoso, o qual legítimo amante da ciência, tem o dom de enxergar nos alunos a dúvida antes que ela aflore e que sempre vinha a mim com uma boa idéia e uma indagação e me fazia olhar para o meu experimento de uma forma diferente.

Ao professor Sérgio Henke, o qual não se cansava de dividir um pouco do seu vasto conhecimento, pela disposição de sempre em me ajudar e por me deixar sempre à vontade para conversar sobre metalurgia, mesmo estando em um nível de conhecimento tão mais avançado.

Ao doutor na área de cavitação Gustavo Bavaresco Sucharski, o qual esteve sempre à disposição, cedendo-me gentilmente seu tempo, com quem esclareci tantas dúvidas.

À professora Karin Graf, por ter sido uma inspiração para mim, levando-me a querer aprender mais sobre materiais e buscar a pesquisa, pelos incentivos durante o mestrado e pela carta de recomendação.

Ao professor Alexandre Lara, por ser um exemplo de profissional e professor e também pela carta de recomendação.

À professora Sofia Clímaco D'Oliveira pelas dicas, pela gentileza de sempre e pelo uso dos equipamentos do laboratório de Engenharia de Superfícies.

Ao professor Ramón, sempre prestativo, o qual deixou sua equipe à disposição para me auxiliar sempre que necessário e aos amigos do laboratório de Aspersão Térmica, Watena, Larissa, Ana e Pedro.

Aos meus amigos do laboratório LTPP, com os quais aprendi muito da parte experimental e foram sempre gentis cada vez que eu os solicitasse: Leonardo, Igor, Fernando, Adriano, Laércio e aos Ic's: Wendy, Vítor, Guilherme, Felipe, com os quais tive a oportunidade de conviver, à querida mestra Katherine por seu apoio.

Ao engenheiro Flávio Stramare Ribeiro e à empresa Aquacort, por eu ter muito bem recebida na empresa e pela realização dos cortes das amostras.

Ao CME como um todo e em especial aos técnicos Deonir, Gustavo e Érico.

Ao Professor Dr. Irineu Mazzaro pela atenção recebida e pela utilização do Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação e ao técnico Daniel, pela prestatividade.

Ao professor Dalberto, pela disponibilidade, aos técnicos José e Wesley, cujos auxílios foram imprescindíveis.

Ao coordenador do curso, professor Bavastri, pela disponibilidade e boa vontade todas as vezes que eu lhe solicitava e ao secretário Márcio Brandani Tenório pela ajuda na resolução dos diversos assuntos acadêmicos em todas as vezes que necessitei.

À minha amiga Suellen por suas orações e pelas conversas.

Ao doutorando Ederson por ser sempre gentil e prestativo.

Aos amigos do IFPR: Ricardo Hartmann, por todo o apoio e incentivo que recebi, à Larissa, Márcia, Lourdes, Fernanda, Gleisa, Scheila, Thayná, Cláudia, Ronaldo, Leandro, Elgison, Amanda, Jeferson, Ed e Célia, agradeço a todos pela amizade sincera, pelos incentivos e pelas conversas durante os coffee breaks.

Ao departamento de pós-graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC, à CAPES, pelo período em que fui bolsista, tão relevante para a conclusão deste trabalho e ao projeto MCTI/CNPq/CT-Aquaviário, pelo suporte.

Aos professores D.rs Márcio Mafra, Rodrigo Perito Cardoso, Sérgio Luiz Henke e Sílvio Francisco Brunatto, cujas presenças como membros da banca examinadora enaltece este trabalho, agradeço pela atenção dedicada à leitura do trabalho e pelas contribuições para o seu aprimoramento.

Peço desculpas se porventura não mencionei alguém que tenha contribuído para o desenvolvimento desta pesquisa e deixo desde já o mais sincero agradecimento.

RESUMO

O presente trabalho investigou o efeito do tratamento de cementação por plasma sobre o comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420. As Amostras do aço AISI 420 foram cementadas a 350, 400, 450 e 500 °C por 12 h, empregando-se uma mistura gasosa composta por 99,5% da mistura parcial composta por 99,5% da mistura parcial 80% H₂+20% Ar e 0,5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e pressão de 400 Pa. O comportamento à erosão por cavitação do material tratado foi avaliado segundo a norma ASTM G32-10. Para dar suporte às discussões sobre os resultados do ensaio de resistência à erosão por cavitação, as amostras tratadas foram caracterizadas por meio de difração de raios-X e medições de microdureza. A título de comparação, efetuaram-se também as caracterizações supracitadas em amostras do aço AISI 420 não submetidas ao tratamento de cementação (condição de referência – temperada e revenida). A região cavitada foi analisada empregando-se microscopia eletrônica de varredura, de modo a avaliar a evolução dos danos superficiais e caracterizar os mecanismos de falha atuantes. Períodos de incubação nominal de 17,9, 21,4 e 22,6 h foram encontrados para as amostras tratadas a 350, 400 e 450 °C, respectivamente, em comparação ao período de incubação nominal de 7,8 h apresentado pela condição de referência. As amostras tratadas a 500 °C, por sua vez, não apresentaram período de incubação. Os resultados obtidos evidenciam uma relação direta entre a dureza e microestrutura da camada cementada com o seu comportamento à erosão por cavitação.

Palavras-chave: Cementação assistida por plasma. Aço inoxidável martensítico. Martensita expandida pelo carbono. Resistência à erosão por cavitação.

ABSTRACT

The effect of plasma carburizing treatment on cavitation erosion behavior of AISI 420 martensitic stainless steel was investigated in the present work. Samples of AISI 420 were plasma carburized at temperatures of 350, 400, 450 and 500 °C for 12 h, using a gas mixture containing 99.5% of the partial mixture composed by 80% H₂+20% Ar and 0.5% CH₄ under a $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ flux rate at 400 Pa of pressure, and exposed to cavitation erosion test, according the ASTM G32-10 standard parameters. For supporting discussions regarding the cavitation erosion resistance test results, the treated samples were characterized by X-ray diffractometry and micro-hardness measurements. In addition, for comparison purposes, the aforementioned characterizations also were performed on the non-treated samples (reference condition – quenched and tempered). The eroded regions were analysed by using scanning electron microscopy for each mentioned condition, in order to evaluate the surface damage evolution, and to characterize the fault mechanisms. It was observed nominal incubation periods of 17.9, 21.4 and 22.6 h for samples treated at 350, 400 and 450 °C temperatures, respectively, compared to the nominal incubation period of 7.8 h presented by the reference condition, besides the absence of an incubation period for samples treated at 500 °C. Additionally, the results obtained evidenced a direct relationship between the hardness and microstructure of the layer formed during carburizing with its cavitation erosion behavior.

Keywords: Plasma assisted carburizing. Martensitic stainless steel. Carbon-expanded martensite. Cavitation erosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO SOBRE O TAMANHO DO CAMPO AUSTENÍTICO.	22
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Fe-Cr.	22
FIGURA 3 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO E DO NITROGÊNIO SOBRE O TAMANHO DO CAMPO AUSTENÍTICO.	23
FIGURA 4 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO FE-C-13Cr COM O CONTEÚDO DE CARBONO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420 UTILIZADO NESTE TRABALHO SOBREPOSTO.	25
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 420.	28
FIGURA 6 – SEQUÊNCIA DE REFERÊNCIA PARA A PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS.	30
FIGURA 7 – INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE EM TRATAMENTO NO CÁTODO.	34
FIGURA 8 – CURVA CARACTERÍSTICA TENSÃO VS. CORRENTE DE UMA DESCARGA LUMINESCENTE DC, MOSTRANDO OS REGIMES NORMAL, ANORMAL, TRANSIÇÃO PARA ARCO E ARCO.	35
FIGURA 9 – REGIÕES PRESENTES E DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE.	37
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS (a) CFC, (b) CCC E (c) TCC.	39
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA.	41
FIGURA 12 – DESENVOLVIMENTO DA ONDA DE CHOQUE.	43
FIGURA 13 – COLAPSO DA BOLHA E FORMAÇÃO DE MICROJATO.	43
FIGURA 14 – DANO PROVOCADO POR CAVITAÇÃO A NÍVEL MICROSCÓPICO	45
FIGURA 15 – TÍPICOS ESTÁGIOS DO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO EM UMA CURVA RETRATANDO A EROSIÃO CUMULATIVA (PERDA DE MASSA DO MATERIAL) EM FUNÇÃO DO TEMPO.	47
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DISPOSITIVO VIBRATÓRIO ULTRASSÔNICO COM CONFIGURAÇÃO INDIRETA.	52
FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO PARA O PREPARO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	60
FIGURA 18 – MICROESTRUTURA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO RECEBIDA. REAGENTE: VILELLA.	61
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO (CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO).	62
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.	65
FIGURA 21 – ILUSTRAÇÃO DOS CICLOS EMPREGADOS NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO PARA A SÉRIE VTA. TRATAMENTOS REALIZADOS POR 12 h.	67

FIGURA 22 – ARRANJO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE CAVITAÇÃO.....	70
FIGURA 23 – ESQUEMA ILUSTRANDO A GEOMETRIA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO.	71
FIGURA 24 – MICROGRAFIA DO MATERIAL APÓS AUSTENITIZAÇÃO A 1050 °C E RESFRIAMENTO AO AR. REAGENTE: VILELLA.....	74
FIGURA 25 – MICROGRAFIA DO MATERIAL APÓS REVENIMENTO A 220 °C E RESFRIAMENTO AO AR. REAGENTE: VILELLA.	75
FIGURA 26 – COMPARATIVO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA O MATERIAL NAS CONDIÇÕES COMO FORNECIDO (CF), TEMPERADO (T) E TEMPERADO E REVENIDO (T&R).	77
FIGURA 27 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMOQUIMICAMENTE 1: α' , 2: α'_c , 3: Fe- α , 4: Fe ₃ C, 5: Cr ₂₃ C ₆	78
FIGURA 28 – EVOLUÇÃO DA DUREZA DA SUPERFÍCIE CEMENTADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO. EM PRETO OS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO E EM VERMELHO OS VALORES OBTIDOS POR SCHEUER (2015).	80
FIGURA 29 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA vs. TEMPO DE ENSAIO PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS.	81
FIGURA 30 – TAXA DE EROÇÃO MÉDIA.....	86
FIGURA 31 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROÇÃO.....	87
FIGURA 32 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL PARA A CONDIÇÃO T&R. ..	90
FIGURA 33 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA ₁₂ 350.	92
FIGURA 34 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA ₁₂ 400.	94
FIGURA 35 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA ₁₂ 450.	96
FIGURA 36 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA ₁₂ 500.	97
FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VERIFICAÇÃO DE PLANICIDADE.....	121
FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE AJUSTAGEM DA DISTÂNCIA ENTRE A PONTA DO SONOTRODO E A AMOSTRA UTILIZANDO O CALIBRE DE FOLGA, E INDICAÇÃO DAS DIMENSÕES DA PONTA DO SONOTRODO.	122
FIGURA 39 – (a) PONTA NÃO CAVITADA, (b) PONTA DESGASTADA E (c) PONTA APÓS 9 h DE ENSAIO	123
FIGURA 40 – POSICIONAMENTO DO GABARITO SOBRE A AMOSTRA.....	123
FIGURA 41 – ESPECTRO DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRA DA SÉRIE VTA ₁₂ 350, OBTIDO POR EDS.....	126
FIGURA 42 – DETERMINAÇÃO DA CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA vs. TEMPO DE ENSAIO, SEGUNDO A MÉDIA INTERPOLADA*, E DA TAXA DE EROÇÃO MÁXIMA**	127

FIGURA 43 – PERFIL DE DUREZA NA ESCALA VICKERS DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA DURANTE 12 h A 350, 400, 450 e 500 °C.	128
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS.....	26
TABELA 2 – TAXAS DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO OBTIDAS EM ENSAIOS DE CAVITAÇÃO PELO MÉTODO INDIRETO.	49
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (NOMINAL E MEDIDA PELA TÉCNICA DE ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA) DO AÇO AISI 420.....	59
TABELA 4 – CODIFICAÇÃO EMPREGADA NA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	63
TABELA 5 – PERÍODO DE INCUBAÇÃO, PERÍODO DE INCUBAÇÃO NOMINAL E TAXA DE EROÇÃO MÁXIMA.....	83
TABELA 6 – PADRÕES DE DR-X NA CONFIGURAÇÃO θ - 2θ OBTIDOS E CARTAS JCPDS UTILIZADAS NAS RESPECTIVAS IDENTIFICAÇÕES.....	119
TABELA 7 – ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA OBTIDA NAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA POR 12 h A 350, 400, 450 E 500 °C.....	128
TABELA 8 – RAZÕES H/E E H^3/E^2 , PROFUNDIDADE MÁXIMA DE PENETRAÇÃO (h_{max}), PROFUNDIDADE DO RECUO RESIDUAL (h_f), E RECUPERAÇÃO ELÁSTICA (W_e) DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA DURANTE 12 h A 350, 400, 450 e 500° C.....	128
TABELA 9 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DO AÇO CA-NM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO (COMPARATIVO TRATADAS TERMICA E TERMOQUIMICAMENTE).	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	-	<i>American Iron And Steel Institute</i> (Instituto Americano do Ferro e Aço)
CCC	-	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	-	Estrutura cúbica de face centrada
dc	-	<i>Direct current</i> (Corrente contínua)
ddp	-	Diferença de potencial elétrico
DRX	-	Difratometria de raios X
EDS	-	<i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
JCPDS	-	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comitê conjunto de normas em difração de pós)
MDE	-	<i>Mean depth of erosion</i> (Profundidade media de erosão)
OES	-	Optical Emission Spectroscopy (Espectometria de emissão ótica)
PAPVD	-	<i>Plasma-Assisted Physical Vapor Deposition</i> (Deposição deposição física de vapor assistida por plasma)
PMA	-	Perda de Massa Acumulada
SAE	-	<i>Society of Automotive Engineers</i> (Sociedade dos Engenheiros Automotivos)
S.E.	-	Sítio de erosão (local onde se inicia a erosão)
TCC	-	Estrutura tetragonal de corpo centrado

LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha\text{-Fe}$	-	Ferrita
α'	-	Martensita
$\alpha'\text{C}$	-	Martensita expandida por carbono
$\alpha'\text{N}$	-	Martensita expandida por nitrogênio
$\alpha'\text{N,C}$	-	Martensita expandida por nitrogênio e carbono
$\delta\text{-Fe}$	-	Ferrita delta
$\gamma\text{-Fe}$	-	Austenita
A	-	Átomo em seu estado fundamental ou molécula neutra
A^+	-	Espécie ionizada (átomo ou molécula)
A^*	-	Átomo ou molécula em estado excitado
e^-	-	Elétron
$h\omega$	-	Energia de um fóton
M_s	-	Temperatura de início da transformação martensítica
M_f	-	Temperatura de fim da transformação martensítica
n_e	-	Número de elétrons
n_i	-	Número de íon
n_n	-	Número de espécies neutras
p_v	-	Pressão de vapor
T_p	-	Temperatura do plasma
T_e	-	Temperatura dos elétrons
T_i	-	Temperatura dos íons
T	-	Temperado
T&R	-	Temperado com revenimento
VTA	-	Ciclo de variação da temperatura (no tratamento termoquímico)
X_{iz}	-	Grau de ionização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	APRESENTAÇÃO	16
1.2	OBJETIVOS	18
1.3	JUSTIFICATIVA	19
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	21
2.1.1	Precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis martensíticos	28
2.2	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS - TECNOLOGIA ASSISTIDA POR PLASMA.....	30
2.2.1	Conceitos básicos sobre descarga luminescente (plasma).....	31
2.2.2	Tratamento termoquímico de cementação assistida por plasma de aços inoxidáveis martensíticos.....	37
2.3	CAVITAÇÃO	41
2.3.1	Mecanismos que promovem o desgaste por erosão devido à cavitação ...	42
2.3.2	Efeito sinérgico entre erosão e corrosão	45
2.3.3	Estágios típicos apresentados por um material exposto à cavitação	46
2.3.4	Correlação entre propriedades dos materiais e resistência à erosão por cavitação	48
2.3.5	Ensaio utilizando dispositivo vibratório ultrassônico	51
2.3.6	Comportamento à erosão por cavitação de materiais metálicos ferrosos modificados superficialmente	52
2.4	EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	54
2.5	EFEITO DO TRATAMENTO DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDO POR PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA AO DESGASTE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO RECEBIDA	59

3.1.1	Composição química	59
3.1.2	Caracterização da microestrutura e dureza	61
3.1.3	Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios-X	62
3.2	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O TRATAMENTO TERMOQUÍMICO	63
3.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NA CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA	64
3.5	TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA	64
3.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	67
3.6.1	Determinação da dureza	67
3.6.2	Análise metalográfica	68
3.6.3	Determinação das fases, por difratometria de raios-X	68
3.7	ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO	69
3.7.1	Procedimento para análise dos resultados do ensaio de erosão por cavitação	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TRATADO TERMICAMENTE	74
4.1.1	Caracterização microestrutural e microdureza	74
4.1.2	Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios-X	75
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA	78
4.2.1	Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios-X	78
4.2.2	Caracterização da dureza	79
4.3	ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO	80
4.3.1	Período de incubação e período de incubação nominal	81
4.3.2	Taxa de erosão média	86
4.3.3	Profundidade de erosão média	86
4.3.4	Modificação da superfície durante o ensaio	88
4.3.4.1	Condição T&R	88
4.3.4.2	Condição VTA ₁₂₃₅₀	91
4.3.4.3	Condição VTA ₁₂₄₀₀	93

4.3.4.4	Condição VTA ₁₂₄₅₀	95
4.3.4.5	Condição VTA ₁₂₅₀₀	95
4.3.5	Considerações sobre o comportamento à erosão por cavitação.....	98
4.3.5.1	Influência das fases presentes (temperaturas de tratamento $\leq 450^{\circ}\text{C}$).....	99
4.3.5.2	Influência das fases presentes (temperatura de tratamento de 500°C)...	103
4.3.5.3	Correlação da resistência à erosão por cavitação com a dureza	104
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
5.1	CONCLUSÕES	106
5.1.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108
	APÊNDICE 1 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES POR DRX	119
	APÊNDICE 2 – DETALHAMENTO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO	120
	APÊNDICE 3 – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A SUPERFÍCIE VTA₁₂₃₅₀.....	125
	APÊNDICE 4 – RESULTADOS COMPLEMENTARES DO ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO	127
	ANEXO 1 – CARACTERÍSTICAS DA CAMADA CEMENTADA POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA (DADOS COMPLEMENTARES)	128
	ANEXO 2 – PERDA DE MASSA APRESENTADA PELO AÇO CA6M SUBMETIDO A ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO	129

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são amplamente utilizados como matéria-prima para a produção de componentes de equipamentos hidráulicos, tais como: turbinas, bombas, válvulas, eixos, tubulações, etc., em função da excelente combinação entre propriedades mecânicas, tribológicas e resistência à corrosão apresentada por estas ligas (ESPITIA et al., 2013; FIGUEROA et al., 2005). Na maioria das situações de utilização, estes componentes estão expostos a severas condições de degradação por desgaste e corrosão, de modo que a otimização das suas propriedades de superfície é requerida para promover um aumento da sua vida útil. Em vista disso, ao longo dos últimos anos, diversos pesquisadores têm concentrado seus esforços no estudo do efeito da aplicação de técnicas de engenharia de superfície sobre os aços inoxidáveis martensíticos.

Em se tratando da aplicação das técnicas de engenharia de superfície sobre os aços inoxidáveis martensíticos, os tratamentos termoquímicos de nitretação, nitrocementação e cementação assistidos por plasma, têm-se mostrado eficientes quanto à melhoria das propriedades de superfície desta classe de aço (GARCIA et al., 2016; LI; BELL, 2007; XI et al., 2008). Além disso, somam-se também os custos-benefícios do emprego destas técnicas, tais como: reprodutibilidade e homogeneidade da condição superficial, menor consumo de energia e de gás, redução na quantidade de gases lançadas no meio ambiente, etc.; os quais constituem fatores cruciais para a sua seleção (BELL et al., 1990; BELL; DEARNLEY, 1994; STAINES; BELL, 1981).

Embora as propriedades mecânicas e tribológicas dos aços inoxidáveis martensíticos sejam melhoradas através da aplicação dos tratamentos termoquímicos em elevadas temperaturas (acima de 450 °C) (SUN; BELL; WOOD, 1994; ALLENSTEIN et al., 2013; COHEN; ROSEN, 1986; MARCHEV; COOPER; GIESSEN, 1998), sabe-se que a sua resistência à corrosão é reduzida em tais condições de processamento. Esse comportamento é atribuído à precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo ao longo da camada tratada, e consequente redução do teor de cromo dissolvido na matriz. Como resultado disso, a aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma sobre os aços inoxidáveis martensíticos (e também às demais classes de aços inoxidáveis) deve ser realizada

em condições de baixa temperatura (tipicamente inferiores a 400 °C para os tratamentos de nitretação (KIM et al. 2003) e nitrocementação (ANJOS et al., 2015), e menores que 450 °C para a cementação (SCHEUER et al., 2013). Estas temperaturas são altas o suficiente para ativar a difusão dos elementos intersticiais (carbono e nitrogênio, nestes casos), e baixas ao ponto de limitar a difusão de átomos substitucionais de cromo, mantendo inalterado o seu teor em solução sólida, garantindo a manutenção da resistência à corrosão (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016). Sob estas condições, o enriquecimento superficial de carbono e/ou nitrogênio promove a supersaturação da matriz martensítica original, promovendo a formação das fases martensita expandida por carbono (α'_C) (SCHEUER et al., 2013), nitrogênio (α'_N) (KIM et al. 2003), e por nitrogênio e carbono concomitantemente (α'_{NC}) (LI; BELL, 2007), além de nitretos e carbonetos de ferro.

No que se refere à resistência à corrosão e ao desgaste dos aços inoxidáveis martensíticos tratados termiquimicamente por plasma, existem diversos trabalhos publicados na literatura especializada reportando os efeitos benéficos da aplicação dos tratamentos de nitretação, cementação e nitrocementação. Nestes casos, o aumento das propriedades de superfície é atribuído às fases formadas na superfície do material como consequência da aplicação dos referidos tratamentos.

No caso da aplicação do tratamento de nitretação a baixa temperatura, foi demonstrado que o emprego deste promoveu um acréscimo na resistência ao desgaste por deslizamento dos aços AISI 410 (CORENGIA et al., 2006; LI; BELL, 2007) e AISI 420 (XI; LIU; HAN, 2008^a), da resistência ao risco dos aços AISI 410 (ESPITIA et al., 2017) e ASTM A743 grade CA6NM (ROVANI et al., 2017), da resistência ao desgaste por erosão de partículas sólidas e erosão-corrosão do aço AISI 420 (XI; LIU; HAN, 2008^b), da resistência à erosão por cavitação dos aços AISI 410 (ESPITIA et al., 2013; ESPITIA et al., 2015) e ASTM A743 grade CA6NM (ALLENSTEIN et al., 2014), e da resistência à corrosão dos aços AISI 410 (CORENGIA et al., 2004; LI; BELL, 2007), AISI 420 (FIGUEROA et al., 2005; LI; BELL, 2007; XI; LIU; HAN, 2008^a), e 15-5 PH (BERNARDELLI et al., 2010).

No que se refere à aplicação do tratamento de nitrocementação a baixa temperatura, foi identificado um acréscimo na resistência ao desgaste por deslizamento dos aços AISI 410 (LI; BELL, 2007), 17-4PH (AISI 630) (LIU; YAN, 2010^{a,b}) e UNS S41425 (FERNANDES et al., 2012), e na resistência à

corrosão dos aços AISI 410 (LI; BELL, 2007), e 17-4PH (LIU; YAN, 2010^{a,b}). Já no que tange o acréscimo da resistência ao desgaste por erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos nitrocementados por plasma, foi reportado por Pant, Arya e Mann (2012) uma melhoria significativa na resistência dos aços 13Cr4Ni e X10CrNiMoV1222 após aplicação da nitrocementação em condições de altas temperaturas (550 °C).

Em se tratando da aplicação do tratamento de cementação por plasma a baixa temperatura sobre os aços inoxidáveis martensíticos, foi evidenciado recentemente por Scheuer (2015) uma melhoria na resistência à corrosão, desgaste (por deslizamento e micro-abrasivo) e ao risco (*nanoscratch*) do aço AISI 420 tratado pela técnica em questão. Angelini et al. (2016) também evidenciaram um acréscimo na resistência ao desgaste por deslizamento do referido material após aplicação do tratamento citado. Rovani et al. (2017) e Heuer et al. (2010)¹ indicaram, nesta ordem, uma melhora na resistência ao risco do aço ASTM A743 grade CA6NM e resistência à corrosão do PH13-8 Mo após aplicação do processo de cementação em baixas temperaturas. Por fim, até o presente momento, não há trabalhos publicados na literatura especializada abordando o comportamento ao desgaste por erosão em função da cavitação em aços inoxidáveis martensíticos cementados por plasma a baixa temperatura.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o efeito da aplicação do tratamento termoquímico de cementação por plasma sobre o comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420. Para atender a esse propósito, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- Caracterizar microestruturalmente as amostras cementadas e a amostra de referência (temperada e revenida);
- Submeter as amostras cementadas e de referência ao ensaio de cavitação por vibração ultrassônica, determinando a evolução da perda de massa em função do tempo de ensaio;

¹ Neste estudo o tratamento termoquímico foi realizado à baixa temperatura, porém a técnica empregada foi cementação gasosa.

- Caracterizar a região desgastada por cavitação através da técnica de microscopia eletrônica de varredura; e,
- Correlacionar o desempenho à cavitação do material ensaiado e os mecanismos de desgaste atuantes com as características microestruturais da superfície tratada.

1.3 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o vasto campo de aplicação dos aços inoxidáveis martensíticos, os resultados promissores no tocante ao incremento das suas propriedades tribológicas pela aplicação da técnica de cementação, e considerando-se ainda a carência de informações sobre a sua resistência à erosão por cavitação após cementação, o desenvolvimento desta pesquisa é justificado pela necessidade de investigar o comportamento em cavitação do aço AISI 420 após tratamento de cementação. Desta maneira, por meio da realização deste trabalho, buscou-se ampliar o estado atual do conhecimento sobre a influência das fases formadas na superfície do aço, em função da aplicação do tratamento em questão, sobre a sua resistência à erosão por cavitação. Igualmente, buscou-se ampliar o leque de aplicações do material estudado, para condições nas quais uma maior resistência à erosão por cavitação seja requisitada. Por fim, o caráter científico desta proposta fica garantido na medida em que, de forma inédita, os mecanismos associados aos ganhos de resistência à cavitação devido ao tratamento de cementação a baixa temperatura em aços inoxidáveis martensíticos foram propostos e descritos.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em cinco capítulos, incluindo este primeiro onde é introduzido o tema da pesquisa, seus objetivos e a justificativa para sua realização. No segundo capítulo é realizada uma revisão bibliográfica abordando os principais tópicos relacionados ao tema em estudo: aços inoxidáveis martensíticos, tecnologia de fabricação assistida por plasma e cavitação. No terceiro capítulo são descritos os materiais, métodos e aparato experimental que foram empregados na realização da pesquisa. No quarto capítulo são apresentados e

discutidos os resultados obtidos. Por fim, no quinto capítulo são listadas as conclusões do trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros dentro do tema.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

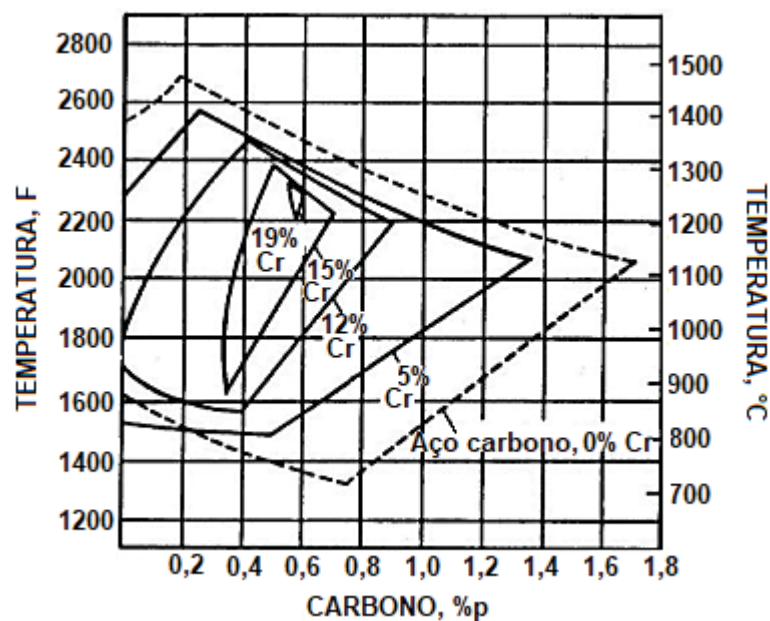
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

A classe de aços inoxidáveis martensíticos foi desenvolvida para satisfazer uma necessidade na indústria de ligas resistentes à corrosão endurecíveis por meio de tratamento térmico. Estes aços apresentam em geral, entre 11,5% e 18% de cromo (teor este que garante a formação de um filme passivo de óxido de cromo, o qual protege o metal subjacente do ambiente externo) e teor de carbono, geralmente entre 0,1% e 1% (BONIARDI; CASAROLI, 2014). São concebidos para serem totalmente austeníticos a temperaturas elevadas, sofrendo a transformação martensítica após rápido resfriamento, são em geral endurecíveis ao ar (Codd, 2008). Tais tratamentos de endurecimento, seguidos por revenimento, resultam em uma microestrutura que combina resistência à corrosão, resistência mecânica e resistência ao desgaste (ESPITIA et al., 2013).

Para alcançar a combinação entre as propriedades listadas anteriormente, é essencial a completa transformação em martensita durante o resfriamento. Neste sentido, tal transformação deverá ser concluída a uma temperatura acima da temperatura ambiente. Embora o cromo seja o responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos, este constitui um elemento estabilizador da ferrita, favorecendo a sua formação às custas da austenita em elevadas temperaturas (FIGURA 1) (KRAUSS, 1997). A excessiva adição de cromo à composição química irá resultar na formação de ferrita delta (δ -Fe), o que diminuirá a resistência e a tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos (KIMURA; YAMAOKA, 2004). Dessa forma, a necessidade de obtenção de uma estrutura totalmente austenítica a altas temperaturas limita o conteúdo de cromo dos aços inoxidáveis martensíticos ao definido pela região austenítica estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Fe-Cr (FIGURA 2). Por conseguinte, o carbono é adicionado com intento de, além de conferir dureza e resistência ao desgaste, estabilizar a fase austenita, pois promove a formação desta às custas da ferrita. O carbono, portanto, expande o campo de estabilidade da fase austenita para teores superiores de cromo (FIGURA 3), possibilitando o acréscimo de um maior conteúdo deste elemento à composição dos aços inoxidáveis martensíticos, permitindo uma melhora na sua

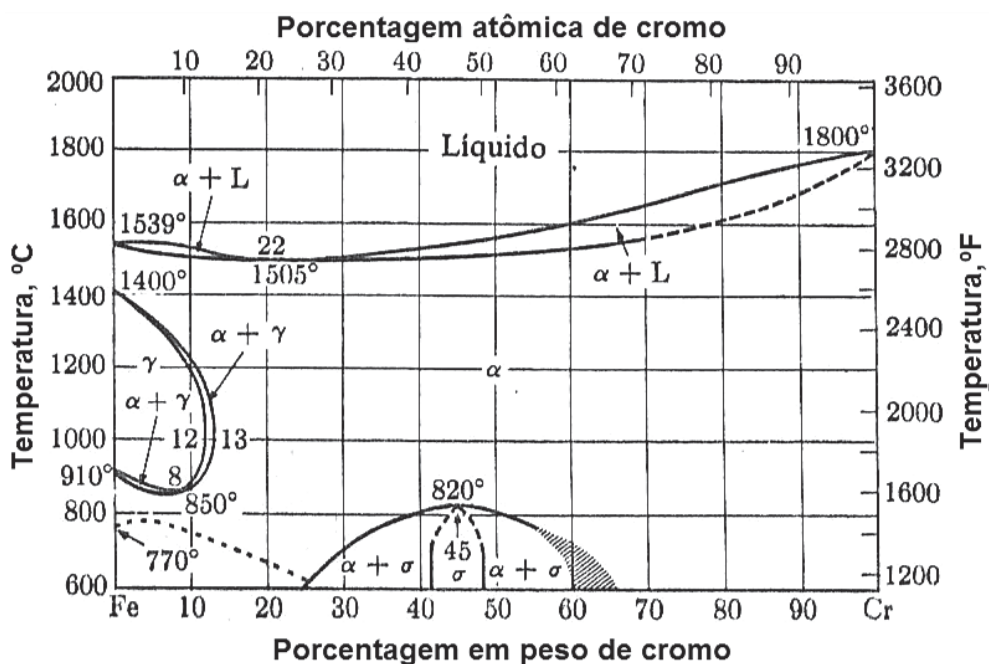
resistência à corrosão sem promover prejuízo à estabilidade da fase austenita em elevadas temperaturas.

FIGURA 1 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO SOBRE O TAMANHO DO CAMPO AUSTENÍTICO.



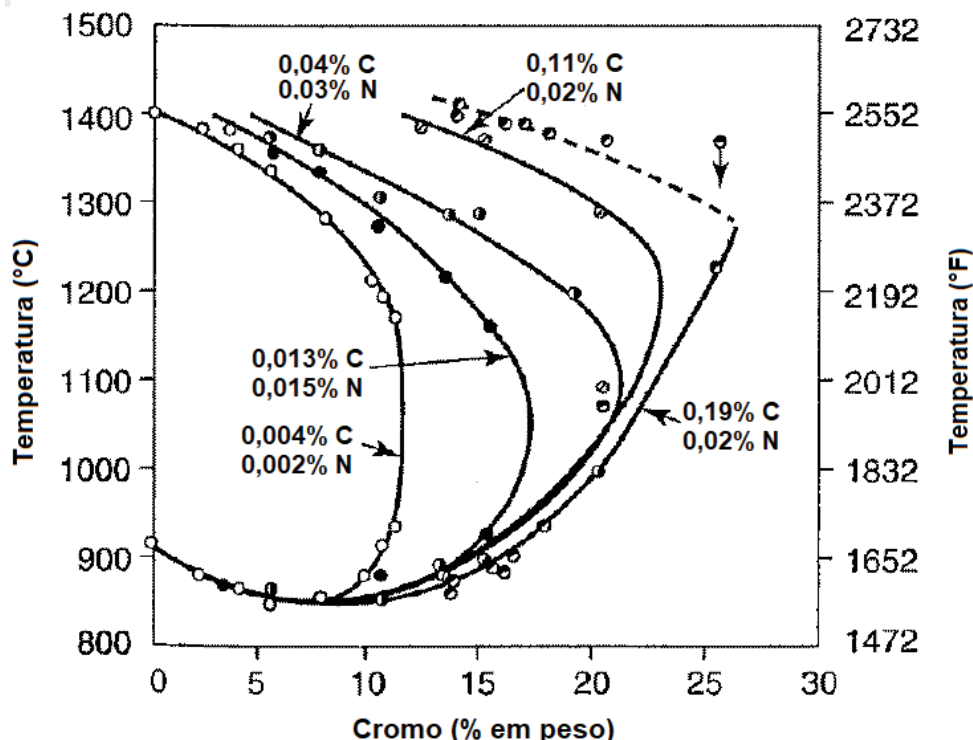
FONTE: KRAUSS (1997).

FIGURA 2 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Fe-Cr.



FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

FIGURA 3 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO E DO NITROGÊNIO SOBRE O TAMANHO DO CAMPO AUSTENÍTICO.



FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

Em adição ao cromo e carbono, os aços inoxidáveis martensíticos podem conter molibdênio e vanádio em sua composição. Estes elementos de liga são adicionados com o propósito de aumentar a temperabilidade e a dureza a altas temperaturas desta classe de aço. Os elementos de liga que são fortes formadores de carbonetos, assim como cromo, molibdênio e vanádio, atuam de modo a retardar o coalescimento da cementita durante o revenimento, promovendo uma microestrutura com grande número de pequenas partículas de carbonetos e ocasionando o aumento da dureza em aços de alta liga (assim como os inoxidáveis martensíticos). Tal efeito é conhecido como endurecimento secundário (HANDBOOK, 1991).

A temperatura de austenitização empregada durante o tratamento térmico dos aços inoxidáveis martensíticos irá determinar a partição do carbono e dos elementos de liga entre as fases austenita e carbonetos. O acréscimo da temperatura leva a um aumento na dissolução de carbonetos e aos altos conteúdos de elementos de liga dissolvidos. Quando em solução sólida em temperaturas superiores à de dissolução de carbonetos, estes elementos formadores de carbonetos afetam a transformação martensítica pela redução do intervalo de transformação de fase,

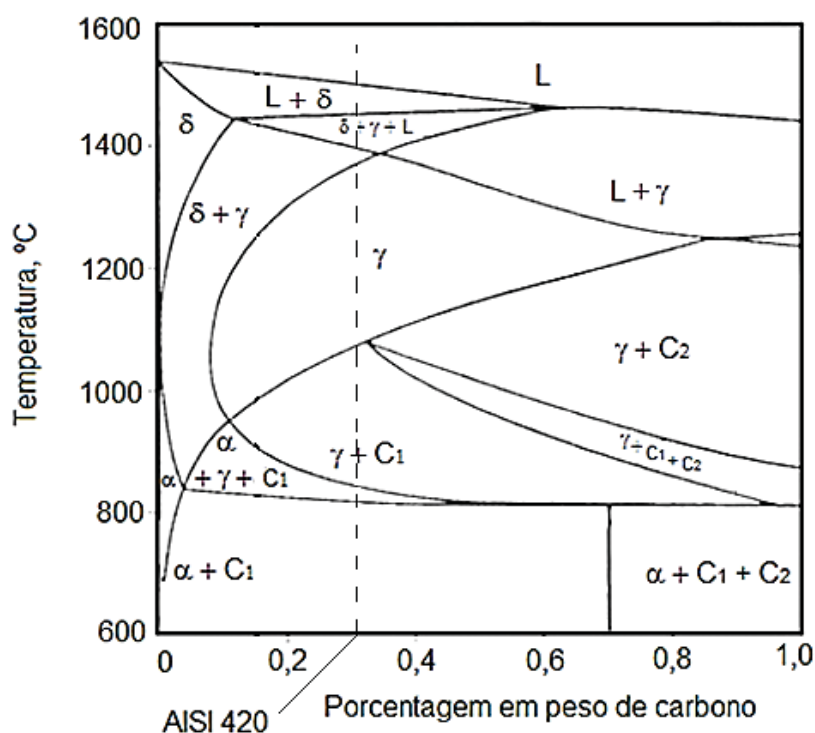
reduzindo as temperaturas de início (M_s) e final (M_f) de transformação martensítica. Se a temperatura M_f for reduzida a um valor inferior a temperatura ambiente (ou mesmo abaixo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), austenita retida poderá estar presente na microestrutura resultante da operação de tratamento térmico, como consequência da incompleta transformação martensítica (THELNING, 1984). Como sabido, a austenita retida reduz a dureza do material, podendo se transformar em martensita frágil durante operações de tratamento térmico subsequentes.

Como a transformação martensítica promove o endurecimento nos aços inoxidáveis martensíticos, o tratamento térmico destas ligas deve ser concebido de forma a assegurar que não forme, ou na melhor das hipóteses, que uma mínima quantidade de austenita retida esteja presente após resfriamento. Esse controle é complexo na medida que a presença de elementos de liga tende a reduzir a temperatura M_f . Dessa forma, a composição química do aço inoxidável martensítico irá ditar a sua resposta ao tratamento térmico e, consequentemente, as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Tendo em vista que a introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-Cr provoca alterações nas características de transformações de fase, o diagrama ternário Fe-Cr-C é mais apropriado para descrever o equilíbrio e a evolução das fases nos aços inoxidáveis martensíticos. Neste sentido, uma seção pseudobinária do sistema Fe-Cr-C (FIGURA 4) (com uma porcentagem constante de cromo de 13%, composição usual do aço AISI 420 e próxima ao valor determinado para o material em estudo, conforme será apresentado na TABELA 3 no capítulo 3), pode ser empregada para determinar a estabilidade das fases a partir da temperatura de solidificação até a ambiente, para condições de resfriamento em equilíbrio (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). As principais transformações de fase que ocorrem para composição base Fe-0,30%C-13%Cr (composição típica do AISI 420 e próxima à do material de estudo), podem ser observadas pela linha tracejada marcada sobre o diagrama. Nota-se que para essa composição química, o aço inicia a sua solidificação a $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ formando a fase ferrita delta, e ao término desta (um pouco acima de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), é composto de uma mistura de ferrita delta e austenita. Com resfriamento às temperaturas inferiores (entre, aproximadamente, 1380 a $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$), o diagrama prevê que toda a ferrita delta se transforme em austenita. Para temperaturas entre, aproximadamente, $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$, as fases de equilíbrio são austenita e carboneto C_1 ($M_{23}C_6$). Abaixo de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, a ferrita alfa e o carboneto tipo $M_{23}C_6$ tornam-se

estáveis até a temperatura ambiente. Pela FIGURA 4 observa-se, também, que o carboneto C_2 (M_7C_3) forma-se somente para teores de C superiores a 0,3% em condições de equilíbrio (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

FIGURA 4 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO FE-C-13Cr COM O CONTEÚDO DE CARBONO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420 UTILIZADO NESTE TRABALHO SOBREPOSTO.



FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

A associação entre as propriedades listadas previamente estende o campo de aplicação dos aços inoxidáveis martensíticos para diversos segmentos industriais, encontrando emprego, principalmente, nas indústrias química, óleo extrativa, de materiais cirúrgicos, cutelaria e plásticos (moldes) (LOMNO et al., 2017; BARLOW; DU TOIT, 2012). No entanto, a sua utilização é limitada às aplicações em temperaturas inferiores a 450 °C, a partir da qual a resistência à corrosão destes materiais é reduzida em função da ocorrência da precipitação de carbonetos de cromo

Para as aplicações que requeiram a manutenção de uma elevada resistência ao desgaste, são requeridos aços inoxidáveis martensíticos contendo teores mais elevados de carbono. Neste sentido, esta classe de aços pode ser classificada em função do seu teor de carbono, em três agrupamentos distintos (TABELA 1). O primeiro grupo é composto pelos aços com teor de carbono em peso igual ou menor a 0,06% (dureza aproximada de 35 HRC). O segundo agrupamento é composto pelos

aços que apresentam teor de carbono em peso no intervalo entre 0,06 a 0,3% (dureza entre 35 a 55 HRC). O terceiro grupo é composto pelos aços com teores de carbono em peso superior a 0,3% (dureza entre 55 a 65 HRC).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS.

AISI Tipo	UNS No.	Composição (% em peso) ¹					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-
410	S41000	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
410NiMo	S41500	0,05	11,4-14,0	0,50-1,00	0,60	3,5-5,5	0,50-1,00Mo
414	S41400	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	1,25-2,50	-
416	S41600	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S mín., 0,6 Mo
420	S42000	0,15 mín	12,0-14,0	1,00	1,00	-	-
422	S42200	0,20-0,25	11,5-13,5	1,00	0,75	0,5-1,0	0,75-1,25 Mo, 0,75-1,25 W, 0,15-0,3 V
431	S43100	0,20	15,0-17,0	1,00	1,00	1,25-2,50	-
440A	S44002	0,60-0,75	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
440B	S44003	0,75-0,95	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
440C	S44004	0,95-1,20	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
CA-15	-	0,15	11,5-14,0	1,00	1,50	1,00	0,50 Mo
CA-6NM	-	0,06	11,5-14,0	1,00	1,00	3,5-4,5	0,40-1,0Mo

¹ Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo do elemento

FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

Dentre os tipos de aços inoxidáveis martensíticos apresentadas na TABELA 1, destaca-se o aço AISI 420. Este material contém de 12 a 14% de cromo, apresentando, na condição temperado e revenido, considerável resistência à corrosão em ambientes de agressividade moderada. O seu teor mínimo de carbono de 0,15% permite a obtenção de valores de dureza elevados através da realização da operação de têmpera, proporcionando, também, o alcance de elevada resistência ao desgaste por abrasão (BRNIC et al., 2011). O aço AISI 420 sofre endurecimento secundário através da precipitação de carbonetos de elementos de liga em temperaturas de revenimento próximas a 500 °C (PINEDO, 2004). A microestrutura resultante do tratamento térmico é tipicamente de martensita, carbonetos e austenita retida. As suas propriedades mecânicas (dureza, resistência a tração e tenacidade), resistência à corrosão e ao desgaste tem uma relação direta com o volume e tamanho dos carbonetos, bem como à quantidade de austenita retida presente (BARLOW; DU TOIT, 2012; RAJASEKHAR et al., 2009). A presença do elemento químico manganês

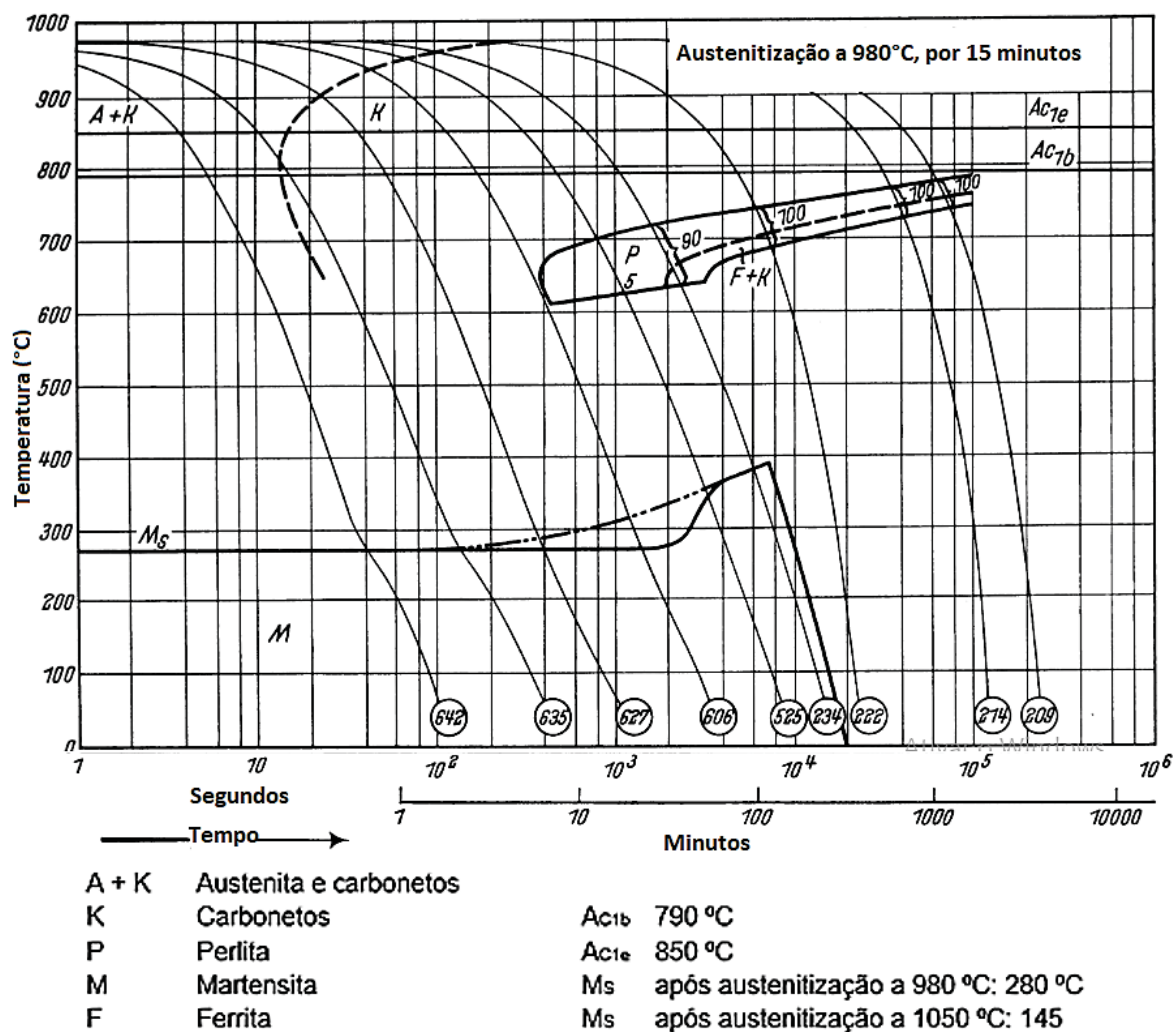
(e similarmente o silício) em proporções de até 2% está presente nos aços inoxidáveis, uma vez que é aplicado ainda na fase de produção, em função de atuar como um forte desoxidante (BONIARDI; CASAROLI, 2014). Detalhes adicionais sobre metalurgia do aço AISI 420 podem ser encontrados em LIPPOLD; KOTECKI (2005).

Como as transformações que ocorrem durante a operação de tratamento térmico do aço AISI 420 se dão em condições fora do equilíbrio, os diagramas de transformação sob resfriamento contínuo (TRC) são mais apropriados para estudar a evolução da microestrutura resultante do resfriamento a partir do campo austenítico. Neste sentido, FIGURA 5 apresenta o diagrama de TRC para o aço X39Cr13, similar ao AISI 420, a partir do qual é possível verificar que a estrutura perlítica forma-se para um tempo de resfriamento superior a 4.000 s. Tempos inferiores promovem a formação de uma estrutura predominantemente martensítica. Tempos de resfriamentos superiores a 20.000 s, por sua vez, resultarão na formação de uma microestrutura ferrítica com carbonetos precipitados.

Pela análise da FIGURA 5 é possível verificar, também, que a temperatura M_s é 280 °C para austenitização realizada a 980 °C, e 145 °C para austenitização realizada a 1050 °C. Tendo em vista que a M_f é normalmente 100 °C abaixo da M_s , a transformação se completa em uma temperatura acima da temperatura ambiente, resultando em uma microestrutura, teoricamente, isenta de austenita retida.

Dentre as principais aplicações do aço inoxidável martensítico AISI 420 tem-se: cutelaria, instrumentos cirúrgicos, eixos de bomba, válvulas, peças de motores a jato, mancais de esfera, parafusos, buchas, e pás de rotores de turbinas hidráulicas (KIM et al., 2003; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; PINEDO; MONTEIRO, 2004; WU et al., 2010). Nesta última aplicação citada, é requisitado que o aço AISI 420 tenha resistência ao desgaste por erosão cavitação aumentada, com intento de aumentar a vida útil deste componente. Nesse sentido, tratamentos de engenharia de superfície poderão ser aplicados para este fim. Dentre as técnicas disponíveis, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma têm mostrado excelentes resultados, promovendo consideráveis acréscimos na resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos, conforme será descrito na seção seguinte.

FIGURA 5 – DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 420.



FONTE: WEVER; ROSE (1954).

2.1.1 Precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis martensíticos

O carbono é um elemento intersticial austenizante, que em função de sua alta afinidade química com o cromo, tende a formar carbonetos com este elemento, geralmente em temperaturas acima de 450 °C. Os carbonetos de cromo normalmente se formam, nesta sequência, aleatoriamente nos contornos de grãos, nas interfaces coerentes e não-coerentes dos contornos de macla e discordâncias intragranulares (HONG; RHO; NAM, 2001; SOURMAIL, 2001; TRILLO; MURR, 1998). A precipitação de carbonetos de cromo reduz o teor de Cr em solução sólida, levando ao empobrecimento deste elemento na região ao seu entorno, promovendo a

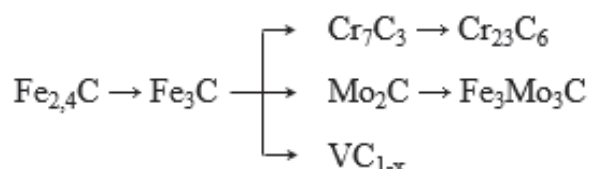
sensitização do material. Uma vez reduzido o percentual de Cr em solução sólida para teores inferiores a 10,5%, impede-se localmente a passivação do aço, possibilitando a ocorrência de corrosão, razão pela qual procura-se minimizar o teor de carbono dos aços inoxidáveis (a classe martensítica é uma exceção) ou adicionar elementos de liga com maior afinidade com este elemento que o cromo, como por exemplo o titânio e o nióbio (BONIARDI; CASAROLI, 2014). Em se tratando especificamente dos aços inoxidáveis martensíticos, que são aplicados em situações que exigem alta resistência mecânica, o teor de carbono na liga é de extrema importância, pois com o aumento deste, eleva-se a dureza, resistência mecânica e ao desgaste da liga (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; BONIARDI; CASAROLI, 2014).

Segundo Jack e Jack (1973), os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ são os mais comuns nos aços inoxidáveis (onde a letra M corresponde aos elementos de transição – ferro, cromo, tungstênio e molibdênio). No caso da letra M representar o cromo, o carboneto $Cr_{23}C_6$ apresentará, aproximadamente, 95% de Cr em peso. Considerando que o aço AISI 420 apresenta conteúdo moderado de carbono e teor baixo de cromo, um percentual considerável de Cr acabará precipitando na forma de carboneto, reduzindo drasticamente o teor de cromo em solução sólida e, conseqüentemente, a resistência à corrosão da liga (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A FIGURA 6 apresenta a sequência pela qual ocorre a formação de diversos carbonetos de liga durante o tratamento de um aço (tratamento térmico, assim como o revenimento e o envelhecimento, ou termoquímico, assim como a cementação), conforme indicado por Jack e Jack (1973). Segundo os autores, os carbonetos mais simples, os quais podem nuclear mais facilmente, precipitam a menores tempos e temperaturas, sendo que durante o revenimento, os carbonetos iniciais são sempre carboneto ϵ ($Fe_{2,4}C$) ou cementita, uma vez que a formação destes envolve apenas aglomeração de átomos de carbono e pequenos rearranjos locais de átomos de ferro, sem extensiva difusão de elementos substitucionais. Os carbonetos de liga começam a se formar a temperaturas onde a difusão dos elementos de liga substitucionais é rápida (acima de 500 °C, por exemplo), sendo que estes carbonetos podem nuclear na matriz ou na interface ferrita-cementita, ocorrendo em ambos os casos a rápida redissolução da cementita, uma vez que esta possui estabilidade inferior a estes. Os primeiros carbonetos de liga formados são também metaestáveis, em comparação ao $Cr_{23}C_6$. Para a maioria dos aços que possuem endurecimento secundário, a precipitação dos carbonetos de Cr, Mo e V ocorre simultaneamente e os fatores que

controlam a sequência de precipitação dependem das concentrações relativas, das distintas energias livres para formação dos carbonetos diferentes elementos solutos e da facilidade (a qual é maior quanto mais simples for o carboneto) pela qual eles podem ser nucleados (JACK; JACK, 1973).

FIGURA 6 – SEQUÊNCIA DE REFERÊNCIA PARA A PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS.



FONTE: JACK; JACK (1973).

Considerando a sequência de precipitação ilustrada na FIGURA 6 e tendo em vista os resultados de Scheuer (2015), os carbonetos de cromo que precipitam nos aços inoxidáveis martensíticos submetidos ao tratamento termoquímico de cementação por plasma em temperaturas de tratamento em torno de 500 °C são os do tipo Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . Por essa razão, as temperaturas aplicadas durante a cementação deverão ser mantidas abaixo desse valor, de modo a evitar a precipitação dos carbonetos de cromo, e seu efeito maléfico sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos.

2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS - TECNOLOGIA ASSISTIDA POR PLASMA

Os tratamentos termoquímicos são processos de fabricação que objetivam alterar as propriedades do substrato através da modificação da sua composição química superficial (BURAKOWSKI; WIERZCHON, 1999). Podem ser realizados em meio sólido, líquido, gasoso, plasma ou vácuo (BURAKOWSKI; WIERZCHON, 1999), sendo que da sua aplicação resulta a formação de uma camada superficial com propriedades mecânicas, tribológicas e resistência à corrosão superiores às do substrato (GRÄFEN; EDENHOFER, 2005).

Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma utilizam uma descarga elétrica para promover a ativação de um meio gasoso, com o intuito de produzir espécies reativas para interagir com a superfície do substrato, e difundir ao seu interior

(BOGAERTS et al., 2002). As vantagens sobre os demais incluem: reduzido consumo de energia e gás, baixo impacto ambiental (redução de resíduos poluentes), obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores, etc. (BELL; SUN; SUHADI, 2000; BELL; DEARNLEY, 1994; STAINES; BELL, 1981).

De modo a entender como ocorrem os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma DC, é necessário entender os conceitos básicos sobre as descargas luminescentes. Dessa forma, é imprescindível compreender em qual regime de descarga que ocorrem os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, conhecer a arquitetura da descarga luminescente (regiões do plasma), e como se dá a sua interação com a superfície do substrato, temas estes descritos no tópico seguinte.

2.2.1 Conceitos básicos sobre descarga luminescente (plasma)

Plasma, descarga elétrica ou descarga luminescente são termos encontrados na literatura para referenciar um gás parcialmente ionizado. De acordo com Chapman (1980), o plasma consiste de íons (A^+), elétrons e átomos (ou moléculas) eletricamente neutros. O número de espécies negativas (n_e) e positivas (n_i) em um plasma é semelhante ($n_e \approx n_i$). No caso dos plasmas frios ou parcialmente ionizados, o número das espécies carregadas ($n_e \approx n_i$) pode ser muito menor que o número de espécies neutras (n_n): $n_e \approx n_i \ll n_n$, de modo que seu grau de ionização (x_{iz}) obtido por (1) seja muito inferior a uma unidade ($x_{iz} \ll 1$), enquanto que este valor se aproximaria de 1, com a total ionização (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (1)$$

Segundo Lieberman e Lichtenberg (2005), o plasma está em equilíbrio térmico (plasma quente) quando sua temperatura é a mesma que a das partículas carregadas ($T_p = T_e = T_i$), sendo que a temperatura necessária para formar este tipo de plasma é da ordem de 4000 a 20000 para substâncias puras², uma faixa incoerente com o tratamento de materiais e inviável em aplicações industriais. Já o plasma fora do equilíbrio térmico (plasma frio) é aquele no qual há uma grande variação entre as temperaturas das espécies presentes no gás. D'agostino et al. (2005) descrevem que

² Substâncias formadas por apenas um tipo de unidade estrutural (moléculas, as quais podem ser compostas por um ou mais elemento químico, ou conjunto iônico).

o plasma fora do equilíbrio é possível porque as partículas pesadas – íons e moléculas – podem ser mantidas frias ou próximas à temperatura ambiente, em temperaturas da ordem de 300 K, enquanto os elétrons presentes no gás podem ser muito quentes (acima de 10^4 K).

Um modo de ionizar um gás (criar plasma) é através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos dentro de um invólucro hermeticamente fechado, com gás a baixa pressão. Em função da diferença de potencial aplicada, um campo elétrico será criado, o qual atuará de forma a acelerar elétrons em direção ao eletrodo com potencial elétrico mais positivo (ânodo), e em direção oposta, a acelerar íons rumo ao eletrodo com potencial elétrico negativo (cátodo). Os elétrons livres presentes no gás sob ação deste campo elétrico, ao serem acelerados rumo ao ânodo, podem colidir com as partículas neutras do gás. Durante as colisões, elétrons podem ser arrancados das espécies originalmente neutras, gerando um par íon-elétron ($e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$). Este processo é chamado de ionização por impacto eletrônico. Os íons, acelerados em direção ao cátodo, podem, ao colidir com este, levar à emissão de elétrons de sua superfície, denominados elétrons secundários. Os elétrons secundários por serem acelerados em direção oposta ao cátodo, podem gerar mais colisões com as espécies neutras do gás e, deste modo, mais pares íon-elétron (CHAPMAN, 1980). Estas reações alimentam o processo de ionização. De acordo com Chapman (1980), a ionização por impacto com elétrons constitui o típico fenômeno colisional de maior relevância para a manutenção do plasma.

Durante as colisões com elétrons, reações distintas da ionização podem ocorrer. Estas são:

- **Excitação:** A energia transferida ao átomo em seu estado fundamental é inferior à necessária à ionização, de forma que, um elétron não pode ser arrancado, mas é suficiente para que este salte para um nível energético superior (salto quântico) (BOGAERTS; GIJBELS, 1998). Um exemplo é a colisão de um elétron com átomo de argônio: $e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$ (ou $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$), a qual promove a excitação do elétron do último nível da camada de valência do átomo de Ar para um nível energético maior, que corresponde por exemplo, ao estado: $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s^1$ para os elétrons de valência (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005). Para aqueles que desejam uma melhor compreensão deste conceito, a leitura da referência acima é indicada.

- Relaxação: Espécies excitadas podem emitir um fóton através de radiação de dipolo elétrico e decair para um nível energético inferior ou retornar para o seu estado fundamental: $A^* \rightarrow A + h\omega$ ³, onde $h\omega$ é a energia do fóton (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005). A emissão de fótons fornece o aspecto luminescente da descarga;
- Dissociação: A dissociação é a quebra de ligações entre átomos de uma molécula do gás em função da colisão com elétrons e resulta no aumento da atividade química, uma vez que, seus produtos são mais reativos que a molécula original. É, em alguns casos, acompanhada de ionização (CHAPMAN, 1980); e,
- Recombinação: De forma oposta à dissociação, durante a colisão entre um íon, um elétron e um terceiro corpo, há a formação de uma espécie neutra, como também, a colisão de partículas dissociadas pode levar à formação de uma molécula (CHAPMAN, 1980).

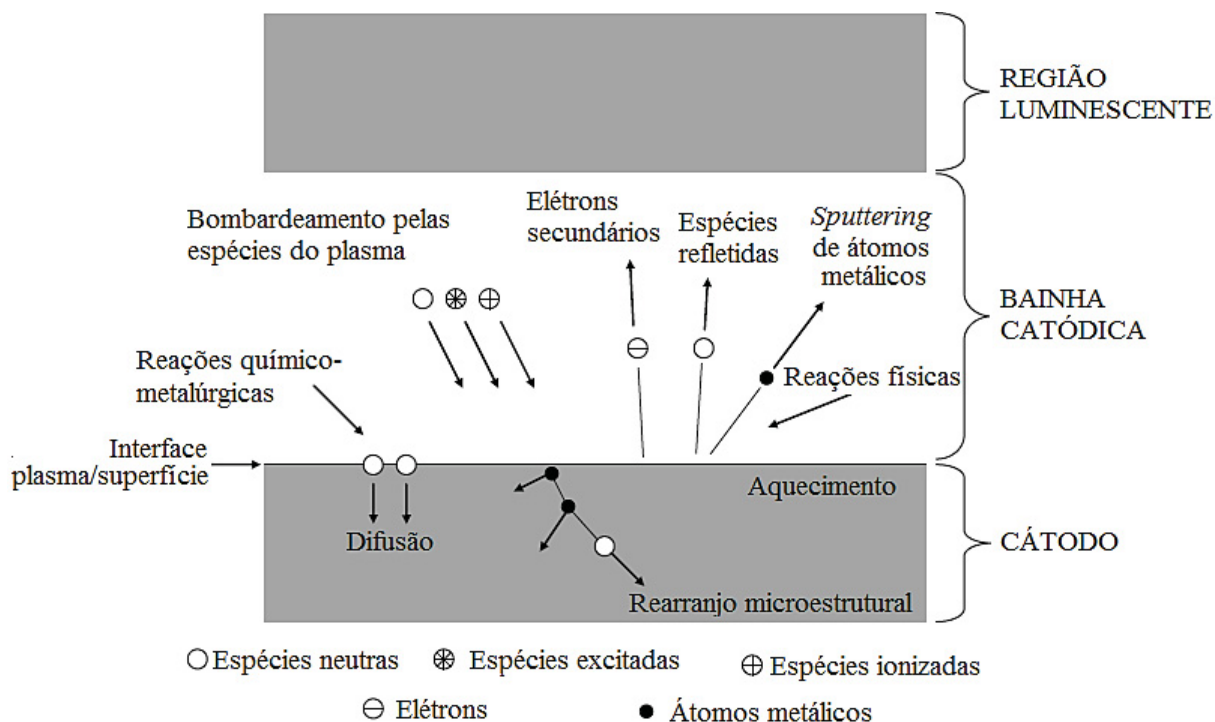
Ainda segundo Chapman (1980), quando um íon atinge a superfície sólida do cátodo, diferentes fenômenos podem ocorrer (FIGURA 7):

- Um íon pode ser refletido, sendo provavelmente neutralizado no processo;
- Um elétron pode ser removido do cátodo (elétron secundário);
- O íon pode penetrar na superfície, ficando retidos no alvo (implantação iônica);
- O impacto com o íon pode causar rearranjos estruturais no material alvo, assim como vacâncias, alteração na posição de átomos intersticiais, alterações estequiométricas (camadas superficialmente alteradas);
- O impacto pode gerar uma série de colisões (colisões em cascata) entre os átomos do alvo, culminando na remoção de um átomo deste (*sputtering* ou pulverização catódica); e,
- Proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, o carbono, nitrogênio, boro, etc.

De forma genérica, pode-se afirmar que as reações citadas descrevem um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do substrato, promovendo a formação das camadas tratadas nos processos assistidos por plasma.

³ h : Constante de Planck/ 2π e ω : frequência angular

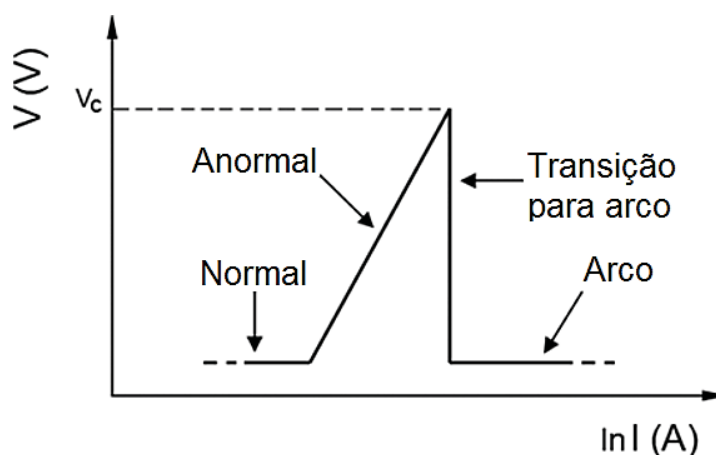
FIGURA 7 – INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE EM TRATAMENTO NO CÁTODO.



FONTE: Adaptado de BRUNATTO (2000).

O plasma dc (*direct-current*) assume diferentes comportamentos em função da tensão e corrente na descarga. Estes comportamentos distintos na curva tensão vs. corrente caracterizam diferentes regimes de descarga elétrica, são eles: Townsend, Corona, subnormal, normal, descarga luminescente anormal e descarga de arco. Alguns destes regimes podem ser visualizados esquematicamente na FIGURA 8. O regime de descarga elétrica de maior interesse para tratamentos termoquímicos é o de descarga luminescente anormal, uma vez que neste regime a intensidade de corrente aumenta com o acréscimo da tensão, tornando o sistema controlável. Uma característica essencial é que neste regime o plasma recobre totalmente o cátodo, possibilitando a homogeneidade do tratamento.

FIGURA 8 – CURVA CARACTERÍSTICA TENSÃO VS. CORRENTE DE UMA DESCARGA LUMINESCENTE DC, MOSTRANDO OS REGIMES NORMAL, ANORMAL, TRANSIÇÃO PARA ARCO E ARCO.



FONTE: BRUNATTO; CARDOSO; KLEIN (2017).

A descarga luminescente em regime anormal é composta por três regiões distintas (CHAPMAN, 1980), a saber: uma região luminescente central com potencial constante (equipotencial) e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo denominadas, nesta ordem, bainhas catódica e anódica (a bainha catódica é caracterizada por apresentar campo elétrico com intensidade estabelecida pela ddp entre o plasma e o cátodo; e a bainha anódica, pela ddp entre o plasma e o ânodo (normalmente aterrado)). Assim, a descarga luminescente apresenta a distribuição de potencial representada na FIGURA 9.

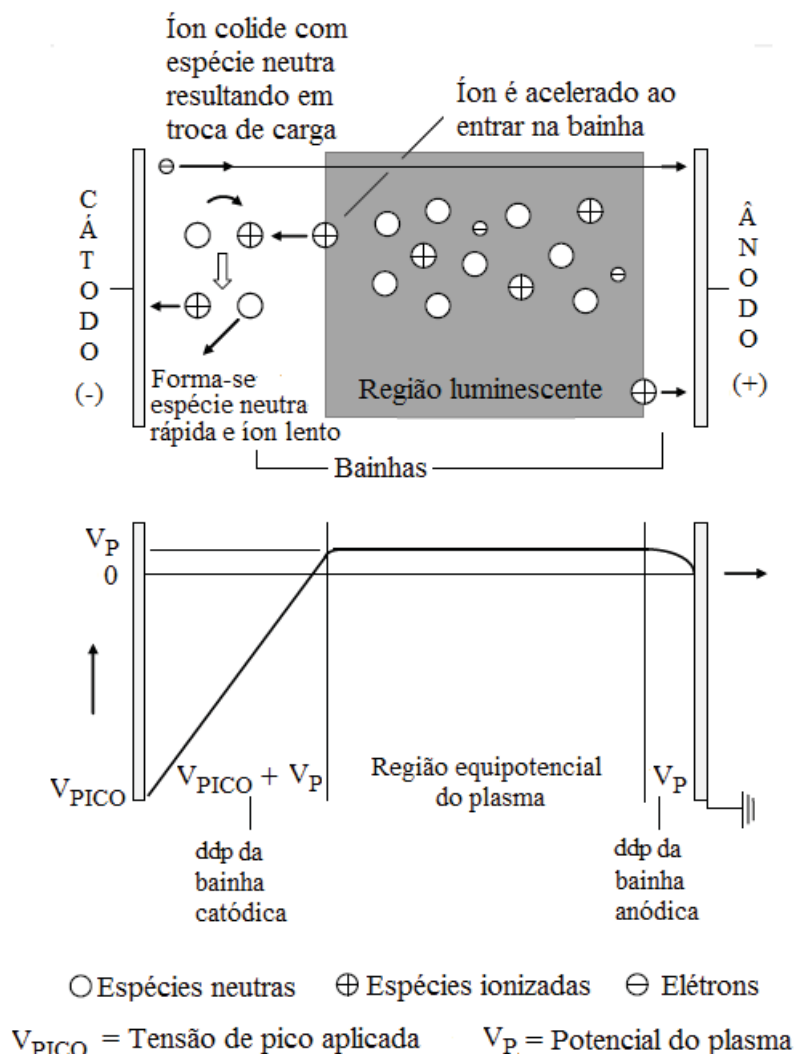
Na região equipotencial são formadas as espécies ativas do plasma através dos fenômenos colisionais descritos anteriormente. Na bainha catódica, as espécies eletricamente carregadas presentes no plasma são aceleradas: (1) em direção a região equipotencial, no caso das espécies negativamente carregadas ou (2) em direção ao cátodo, caso das espécies positivamente carregadas. Na bainha anódica tem-se um campo elétrico de baixa intensidade, responsável pelo aprisionamento de elétrons na região equipotencial, haja vista que, somente os elétrons com um nível de energia elevado (superior à barreira energética do campo elétrico) conseguirão alcançar o ânodo (CHAPMAN, 1980).

Na FIGURA 9 pode-se visualizar que colisões entre as espécies neutras e os íons podem também ocorrer. De acordo com Chapman (1980), quando um íon da região luminescente alcança a interface com a bainha catódica, possui uma energia cinética desprezível, se comparada à queda de tensão na bainha catódica. Caso não

sofresse colisões no percurso até o cátodo, este seria acelerado através da bainha, alcançando o cátodo com uma energia equivalente à tensão da bainha. Porém, geralmente, ocorrem colisões, as quais podem (ou não) levar a troca de carga, a qual pode ser chamada transferência simétrica de carga (ocorrendo entre íon atômicos e os átomos neutros do gás) e transferência assimétrica de carga (ocorrendo entre íons moleculares e as moléculas do gás neutras). A transferência de carga predominante e mais eficiente é a simétrica.

A FIGURA 9 demonstra um exemplo onde houve transferência simétrica de carga entre uma espécie neutra (átomo ou molécula) e um íon (atômico ou molecular), como resultado da colisão: $A + A^+ \rightarrow A^+ + A$. De acordo com Bogaerts e Gijbels (1998), este é um processo de colisão elástica, uma vez que não há mudança na energia cinética dos átomos pós colisão. O átomo neutro lento torna-se um íon lento, e uma vez carregado positivamente, é acelerado pelo campo elétrico da bainha em direção ao cátodo. O íon rápido torna-se um átomo neutro rápido e uma vez que a transferência simétrica de carga é um processo lento, há muito pouca troca de momentum, de modo que o átomo neutro continuará movendo-se em direção do cátodo com a mesma energia do íon do qual se origina. Contudo, colisões com as partículas do gás podem reduzir sua velocidade ou mesmo pará-lo antes que ele atinja o cátodo (MASON; ALLOTT, 1994).

FIGURA 9 – REGIÕES PRESENTES E DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE.



FONTE: Adaptado de BRUNATTO (2000).

2.2.2 Tratamento termoquímico de cementação assistida por plasma de aços inoxidáveis martensíticos

O tratamento de cementação assistida por plasma consiste no transporte de carbono, a partir de uma mistura gasosa contendo hidrocarbonetos, à superfície do substrato aquecido por bombardeamento iônico. O mecanismo de transporte de carbono à superfície do substrato é regido por difusão intersticial e através dos caminhos de curto circuito, favorecido pela ativação desta promovida pelo

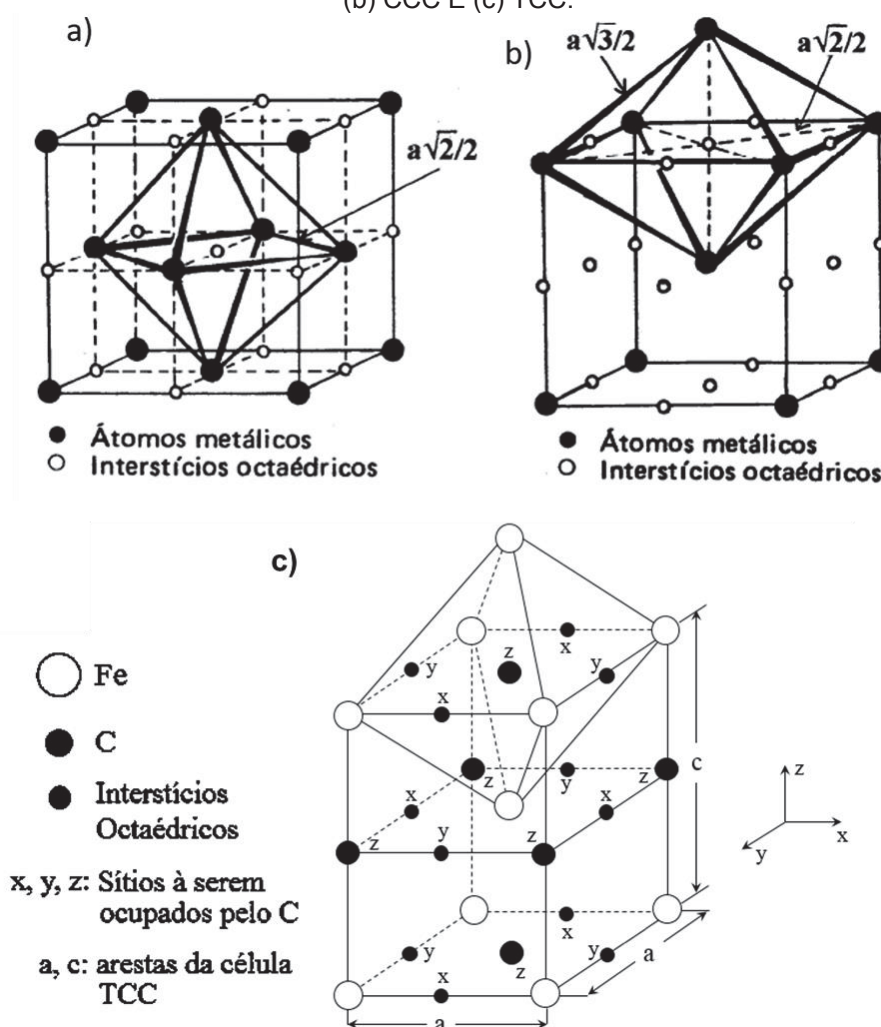
bombardeamento do plasma (EDENHOFER; GRÄFEN; MÜLLER-ZILLER, 2001), que proporciona a redução do filme de óxido presente na superfície dos metais, o qual age como uma barreira à difusão.

Partindo-se do gás hidrocarboneto, espécies ativas (grupos de radicais do tipo CH_i , onde $i = 1, 2, 3$) são formadas por dissociação da molécula original pelas espécies do plasma. Estas espécies ativas, em função da proximidade e/ou atração exercida pelo cátodo, irão reagir com este (ou seja, com a superfície do substrato), reação esta que promove a dissociação dos radicais, com resultante liberação de hidrogênio e carbono. O carbono é adsorvido pela superfície e difundido ao seu interior (GRUBE e VERHOFF, 1991). O processo de adsorção de carbono nos tratamentos assistidos por plasma é mais eficiente que nas demais técnicas de cementação (sólida, líquida, gasosa ou vácuo), em função do efeito combinado da pulverização catódica (promovido, principalmente, pela ação do argônio que usualmente compõem as misturas gasosas cementantes) e da redução dos óxidos superficiais pelo hidrogênio atômico (EDENHOFER, 1974; JACOBS; LAW; RIBERT, 1985).

Para ocorrer difusão, deve haver decréscimo na energia livre de Gibbs, sendo o gradiente de potencial químico a força motriz para a difusão atômica (MEHRER, 2007), ocorrendo o fluxo de difusão atômica no sentido das regiões de alto para regiões de baixo potencial químico do elemento em difusão (PORTER; EASTERLING, 1992). Ainda segundo Porter e Easterling (1992), uma vez que os átomos soluto (aqui representados pelos átomos de carbono) são consideravelmente menores que os átomos solventes, no caso, átomos de ferro (Fe), aqueles ocupam posições intersticiais entre estes. Nas estruturas cúbicas de faces centradas (CFC) as posições ocupadas pelos átomos intersticiais situam-se no centro das arestas do cubo, ou no centro da célula unitária (sítios octaédricos), conforme indicado na FIGURA 10(a). Na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) os átomos intersticiais também ocupam preferencialmente os sítios octaédricos (neste caso localizados no centro das arestas e nas posições centrais das faces do cubo), conforme indicado na FIGURA 10(b). Durante a formação da estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), os átomos intersticiais ficam aprisionados nos sítios octaédricos da estrutura da qual origina (CFC), produzindo-se, dessa forma, esta fase metaestável (FIGURA 10c). O termo martensita expandida (por nitrogênio, no caso) foi adotado por KIM et al. (2003) para referenciar a estrutura martensítica que sofreu expansão do parâmetro de rede, com o acréscimo de nitrogênio durante o tratamento

de nitretação por plasma. De acordo com a literatura (KIM et al., 2003; AGHAJANI; BEHRANGI, 2017; CARDOSO; SCHEUER; BRUNATTO, 2015; BRÜHL et al., 2010), a expansão da martensita ocorre em função da supersaturação do elemento intersticial na martensita. Segundo Brühl et al., 2010, os átomos intersticiais acrescidos são difundidos para os interstícios octaédricos da martensita, a qual se trata de uma estrutura ferrítica tetragonalmente distorcida. De acordo com Cardoso, Maфра e Brunatto (2016), a obtenção das fases expandidas com tratamentos termoquímicos é possível mantendo-se temperatura e tempo baixos o suficiente para que apenas a difusão dos elementos intersticiais ocorra (considerando que estes possuem maior coeficiente de difusão e necessitam de menor energia de ativação para difusão, em comparação aos átomos substitucionais) evitando-se a nucleação de novas fases.

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS (a) CFC, (b) CCC E (c) TCC.



FONTE: (a) BARRET; MASSALSKI (1980), (b) PADILHA (2000), (c) KRAUSS (1999).

Em se tratando do processamento dos aços inoxidáveis, inicialmente, o emprego do tratamento de cementação não era recomendado (HANDBOOK, 1994), em função da precipitação de carbonetos de cromo (indesejado em função da redução da resistência à corrosão, conforme previamente discutido), face as elevadas temperaturas usuais de tratamento. No entanto, com a introdução do tratamento de cementação por plasma a baixa temperatura, ocorreu uma mudança neste cenário.

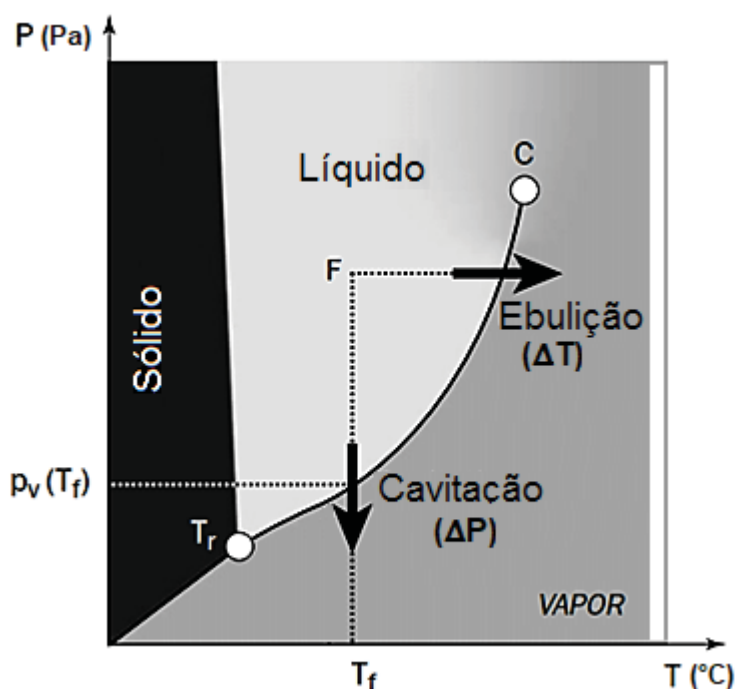
As pesquisas iniciais no assunto concentraram-se quase que exclusivamente na aplicação da cementação a baixa temperatura sobre os aços inoxidáveis austeníticos, sendo possível encontrar atualmente, na literatura especializada, um grande número de trabalhos dedicados ao estudo do efeito do tratamento sobre as propriedades e comportamento destes aços. Na grande maioria destes, os autores relatam efeitos positivos, indicando um acréscimo nas propriedades mecânicas, tribológicas e resistência à corrosão após tratamento (TONG; ZHANG; YE, 2014; SUN, 2009; SUN, 2005; SUN; LI; BELL, 1999; SUN; HARUMAN, 2006; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2013).

No que se refere ao tratamento dos aços inoxidáveis martensíticos, por outro lado, o número de trabalhos publicados é diminuto. O trabalho pioneiro no assunto foi publicado por Li e Bell (2007), porém neste os autores indicaram a obtenção de resultados não promissores para o emprego da referida técnica sobre o aço inoxidável martensítico AISI 410. Posteriormente, foi mostrado por Scheuer et al. (2012) que com o emprego de parâmetros de processo adequados é possível melhorar as propriedades mecânicas do aço AISI 420 através da formação de uma camada superficial composta pela solução sólida supersaturada de carbono na martensita (ou, conforme nomeado pelos autores, a martensita expandida por carbono – α'_C) e cementita (Fe_3C). Recentemente, foi evidenciado por Scheuer (2015) que o emprego do tratamento de cementação a baixa temperatura promove uma melhoria no comportamento ao desgaste (por deslizamento a seco e microabrasivo) e à corrosão do aço AISI 420, indicando que este poderia também melhorar o desgaste por cavitação.

2.3 CAVITAÇÃO

A cavitação pode ser definida como a somatória dos eventos de formação e colapso de bolhas em um meio líquido em função de variações locais de pressão. Tal fenômeno pode ser compreendido com o auxílio do diagrama de fases da água, (FIGURA 11). A curva traçada entre os pontos T_r (ponto onde os três estados físicos da água coexistem), e o ponto C (ponto crítico da água) representa os valores da pressão de vapor (p_v), onde as transições líquido-vapor (e vice-versa) devem ocorrer. Ao considerar-se um líquido na condição F (apresentando fase líquida e temperatura inicial T_f), aumentando sua temperatura, mantendo-se constante sua pressão (seta direcionada para a direita), tem-se a transição líquido-vapor em condições de equilíbrio, a qual é denominada ebulição. De forma oposta, é possível observar que para este líquido, ao manter sua temperatura constante e reduzir sua pressão (seta direcionada para baixo), quando o líquido atingir valores abaixo de p_v , também haverá formação de fase vapor. Neste caso, porém, ocorrendo a cavitação.

FIGURA 11 – DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA.



FONTE: Adaptado de FRANC e MICHEL (2006).

As variações de pressão no líquido são induzidas por altas velocidades locais, ocorrendo deste modo a cavitação hidrodinâmica, com líquidos em fluxo, tal como

ocorre em tubos de Venturi, passagens estreitas (como válvulas) e pás de turbinas (FRANC; MICHEL, 2006). De acordo com Caupin e Herbert (2007), a redução da pressão de um líquido, até abaixo de sua pressão de vapor, leva à formação da fase vapor metaestável. Com frequência é citado que em função da vazão do líquido, as bolhas contidas neste, eventualmente se deslocam para regiões onde a pressão é restabelecida, ou apresenta valores aproximados de p_v e então sofrem implosão. Fitch (2002) porém, relatou que aproximadamente qualquer aumento de pressão leva-as a entrar em colapso.

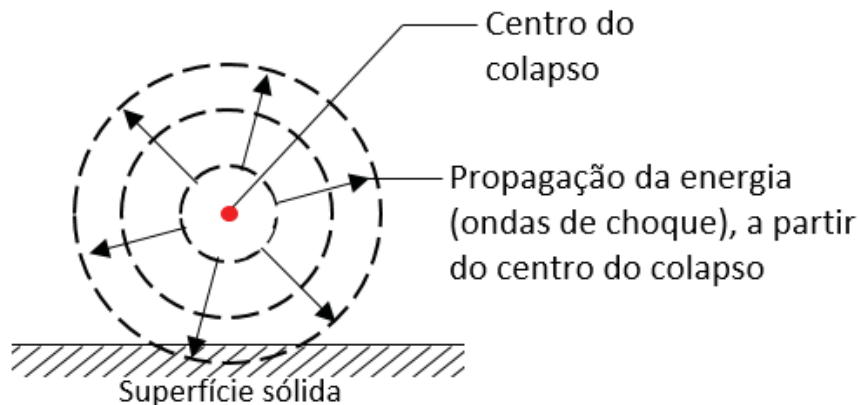
Por outro lado, a cavitação pode ocorrer em líquidos estacionários (cavitação acústica ou vibratória), assim como o princípio do ensaio utilizado na execução deste trabalho (apresentado em maiores detalhes no tópico 2.3.5), onde um objeto em vibração imerso no líquido confinado induz à oscilações locais de pressão, suficientes à formação e colapso das bolhas. Acredita-se que os mecanismos envolvidos na formação e extinção das bolhas durante a cavitação vibratória são os mesmos que ocorrem durante a cavitação hidrodinâmica, de modo que os modos de falha apresentados pelos materiais, quando expostos a estes dois tipos de cavitação, são semelhantes (FRANC; MICHEL, 2006; ASTM G32-10).

2.3.1 Mecanismos que promovem o desgaste por erosão devido à cavitação

A erosão devido à cavitação constitui-se da perda progressiva de material original de uma superfície sólida em função da exposição prolongada ao fenômeno da cavitação (ASTM G32-10). É sabido que o mecanismo de dano nos materiais tem origem na alta concentração de energia, uma vez que, pequenas áreas superficiais ficam sujeitas à cargas dinâmicas de grande intensidade e curta duração após colapso das bolhas (AHMED; HOKKIRIGAWA, 1990; BORDEASU et al., 2007; FRANC; MICHEL, 2006; POHL, 1996). Neste ponto de vista, dois mecanismos elementares são relatados, em função da esfericidade ou simetria da bolha ao entrar em colapso.

Ao fim do colapso de uma bolha esférica há a emissão de uma onda de pressão ou choque, assim como representado na FIGURA 12. A onda de pressão emitida pelo colapso de uma única bolha tende a aumentar a velocidade de colapso das bolhas vizinhas, o que pode levar ao colapso coletivo de uma nuvem de bolhas e à elevação da amplitude da onda de pressão produzida (KOIVULA, 2000).

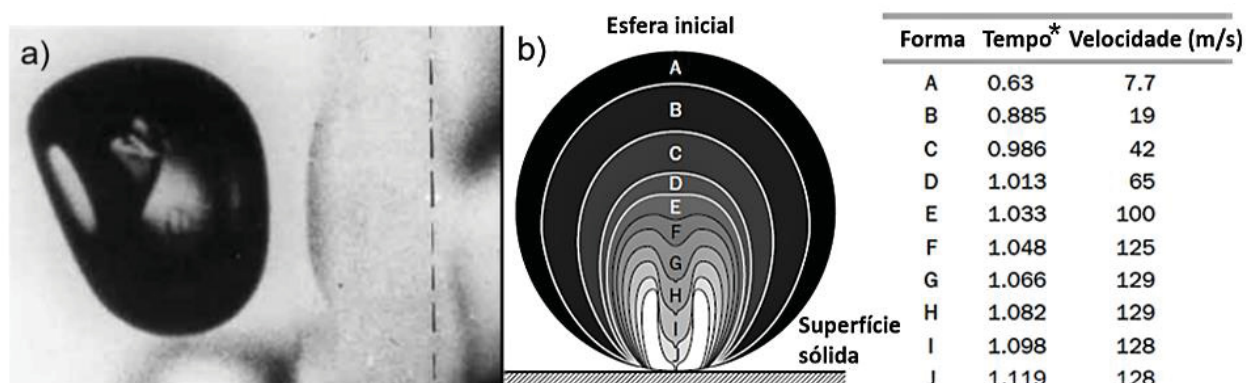
FIGURA 12 – DESENVOLVIMENTO DA ONDA DE CHOQUE.



FONTE: Adaptado de KOIVULA (2000).

Durante o colapso (implosão), a proximidade de uma bolha com uma parede sólida altera sua esfericidade inicial, tal como pode ser visualizado na FIGURA 13(a), tornando-a assimétrica: a interface próxima à parede sofre achatamento, enquanto um vazio se desenvolve na face oposta, com uma mudança na curvatura sob alta pressão (FRANC; MICHEL, 2006). As ondas de choque decorrentes do colapso de milhões de bolhas microscópicas podem, segundo Gadag e Srinivasan (1995), apresentar pulsos de tensão tão altos quanto 1 GPa, valor superior à tensão de escoamento de diversos materiais de engenharia.

FIGURA 13 – COLAPSO DA BOLHA E FORMAÇÃO DE MICROJATO.



FONTE: (a) BRENNEN (1995), (b) PLESSET; CHAPMAN (1971), adaptado por FRANC; MICHEL (2006).

- a) Estágio inicial do colapso e início do desenvolvimento de um microjato reentrante causado por uma parede sólida transparente (linha tracejada).

- b) Formação do jato / Dados de colapso de uma bolha próximo a uma parede.

*Unidade de tempo correlacionada ao formato da bolha (A-J). Os valores de T representam a constante encontrada em equação que correlaciona densidade do líquido, diferença entre a pressão interna e externa à bolha e raio inicial da bolha, segundo Plesset e Chapman (1971).

Segundo Brennen (1995), a assimetria faz com que um lado acelere para o interior da bolha mais rapidamente que o lado oposto. Deste modo, um jato reentrante direcionado à parede sólida se desenvolve com rápido aumento de velocidade, sendo que quando este microjato atravessa a bolha, choca-se contra a parede, FIGURA 13(b). De acordo com Franc e Michel (2006), devido às altas velocidades envolvidas, o jato reentrante é frequentemente considerado um possível mecanismo hidrodinâmico de erosão por cavitação. Valores estimados de velocidade de 100 m s^{-1} e de pressão da ordem de 150 MPa são mencionados pelos autores. Ponderando sobre a efetividade dos efeitos específicos destes dois mecanismos de danos quanto à erosão, Koivula (2000) relata que embora a onda de choque seja rapidamente atenuada e o raio do microjato seja muito pequeno para a produção de erosão de uma forma geral na superfície, o efeito coletivo da implosão de uma nuvem de bolhas potencializa o contato com a superfície sólida

A cratera gerada pela cavitação mostrada na FIGURA 14 foi produzida na superfície do AISI 410, o qual é relativamente macio. Materiais mais duros, tais como cerâmicas, não são susceptíveis à formação de fraturas profundas sob as mesmas condições. Rachaduras e fragmentação são os modos predominantes de desgaste para materiais frágeis e duros. Quase todos os materiais sofrem algum tipo de dano superficial por cavitação, e a formação de trincas é comumente observada (TOMLINSON; TALKS, 1989). Em alguns casos quando o desgaste por cavitação é intenso, o dano pode ser suficiente para transformar o material em uma matriz porosa (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).

FIGURA 14 – DANO PROVOCADO POR CAVITAÇÃO A NÍVEL MICROSCÓPICO

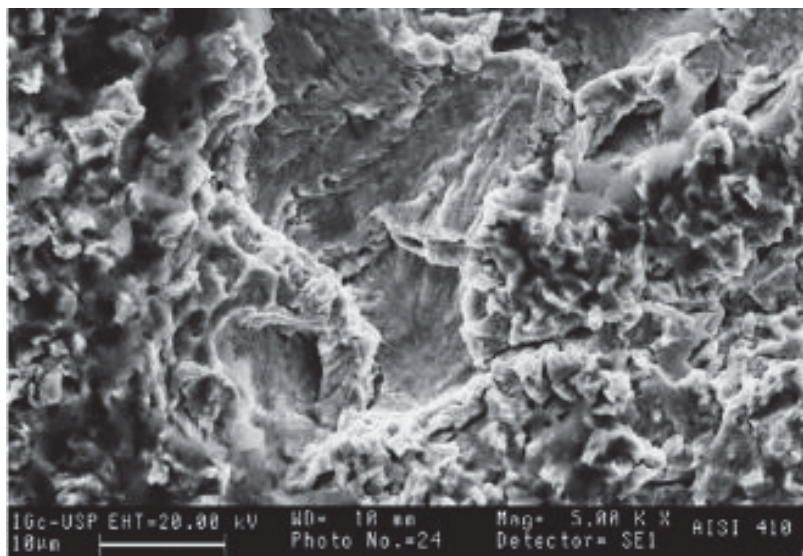


Imagem obtida da superfície do aço inoxidável martensítico aisi 410 após 20 horas de ensaio empregando equipamento de vibração ultrassônica.

FONTE: ESPITIA et al. (2013).

2.3.2 Efeito sinérgico entre erosão e corrosão

A perda de massa de um material exposto à cavitação em ambientes quimicamente agressivos tende a ser acelerada em função do efeito sinérgico entre erosão e corrosão. De acordo com Ryl et al. (2016), a erosão em função do colapso das bolhas atua de forma a remover mecanicamente a camada passiva e mesmo a impedir a repassivação da superfície, de acordo com a taxa de repassivação do material, integridade, aderência e resistência da camada. Nas crateras formadas, pode haver acidificação local, de forma semelhante à corrosão por pite, tornando o material mais suscetível à corrosão.

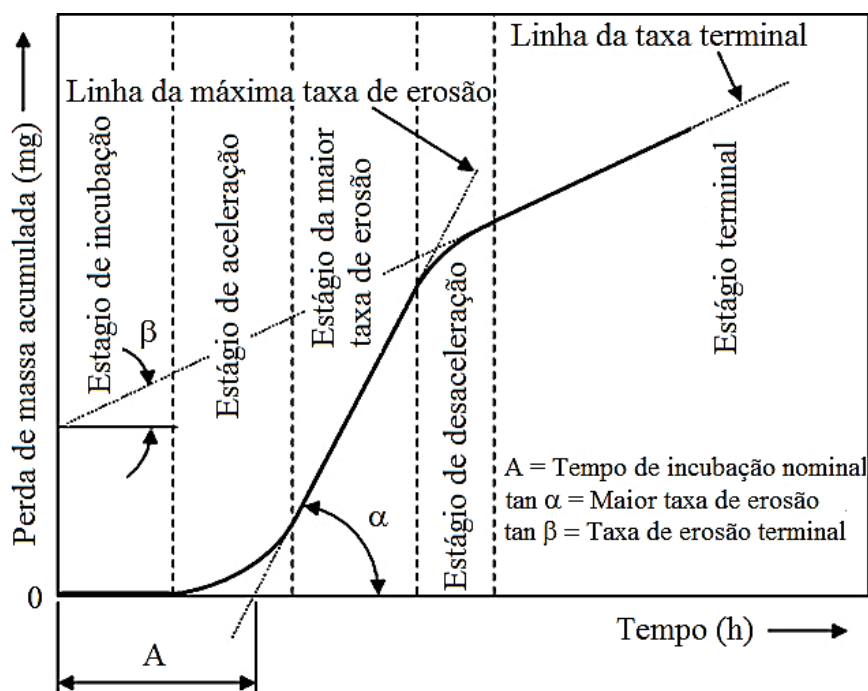
Diferenças entre as taxas de erosão por cavitação entre água doce e salgada foram observadas por Tomlinson e Talks (1989). A influência da corrosão na erosão se deve aos fatores: a susceptibilidade à corrosão sob tensão da superfície encruada em função da implosão das bolhas (RYL et al., 2016), à dissolução química, à fragilização por hidrogênio, à fadiga por corrosão (KARIMI; MARTIN, 1986). Segundo Gangloff (1995), a fadiga por corrosão é definida como a sequência de danos em um material envolvendo carga cíclica em um ambiente quimicamente agressivo, resultando estes da interação entre deformação plástica cíclica, com reações

eletroquímicas localizadas. De acordo com Franc e Michel (2006), mecanismos de fadiga devem ser esperados na erosão por cavitação, em função da natureza repetitiva das cargas de impacto. Se o fluido contém partículas erosivas, então as bolhas que promovem o colapso da superfície fazem com que estas atinjam a superfície desgastada em velocidade elevada. A taxa de remoção de material, nestes casos, é superior.

2.3.3 Estágios típicos apresentados por um material exposto à cavitação

A construção da curva perda de massa acumulada em função do tempo possibilita a visualização do comportamento do material quando exposto à cavitação. Os estágios de degradação são apresentados na FIGURA 15 e brevemente descritos: o estágio de incubação está compreendido no intervalo de tempo no qual a taxa de erosão permanece zero ou é desprezível, quando comparada com as etapas posteriores; o estágio posterior (estágio de aceleração) é caracterizado pelo crescimento da taxa de erosão até atingir um valor máximo, que se mantém por um tempo (estágio de taxa máxima); após este estágio, observa-se uma atenuação da taxa de erosão por cavitação (estágio de desaceleração), a qual está associada ao efeito de amortecimento promovido pelo líquido retido nas reentrâncias da superfície cavitada, ou pelo ar ou vapor contido no líquido na zona de cavitação (MARQUES; MODENESI; TREVISAN, 2001); e finalmente, o estágio terminal, com a menor taxa de erosão alcançada no período anterior mantendo-se constante. Cabe ressaltar, que de acordo com as características de cada material, estes podem não apresentar todos os estágios aqui relatados.

FIGURA 15 – TÍPICOS ESTÁGIOS DO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO EM UMA CURVA RESTRATANDO A EROÇÃO CUMULATIVA (PERDA DE MASSA DO MATERIAL) EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: Adaptado da norma ASTM G32 por BRUNATTO et al. (2011).

A avaliação da resistência a erosão por cavitação na literatura tem sido realizada, principalmente, em função do período de incubação (tempo) e da taxa de erosão máxima (estágio no qual a taxa de erosão se torna aproximadamente constante). De acordo com Hobbs (1966), o período de incubação é afetado pela condição superficial, assim como a rugosidade e a presença de qualquer camada endurecida. A taxa de erosão, por sua vez, é aproximadamente uniforme, uma vez tendo sido estabelecida, esta não é afetada pelo estado da superfície. Segundo o autor citado, a correlação da resistência à erosão por cavitação e máxima taxa de erosão minimiza o efeito de quaisquer variações de acabamento superficial.

Convém ressaltar que, muitas vezes encontra-se na literatura ao invés do período de incubação, a apresentação do período de incubação nominal (cuja duração é sinalizada na FIGURA 15 pela letra A). Considerando a evolução da perda de massa, esta prática tem sentido ao observar-se que a velocidade com que o material transita do período de incubação para o período de maior taxa de erosão, logo um maior intervalo de transição entre estes (período de aceleração maior), leva a uma menor perda de massa acumulada se comparado à um menor intervalo de transição.

2.3.4 Correlação entre propriedades dos materiais e resistência à erosão por cavitação

A correlação entre as propriedades mecânicas de materiais metálicos e seu comportamento à cavitação foi estudada por Richman e Mcnaughton (1990^a). Nesse trabalho, os autores afirmam que o período de incubação e a taxa de remoção de material por cavitação dependem da resistência à fadiga do material. Segundo os autores, o coeficiente de resistência à fadiga⁴ é responsável por 96% da variabilidade nos resultados de tempo de incubação medidos em ensaios de cavitação. Dessa forma, os autores concluem que o coeficiente de resistência à fadiga pode ser considerado como um índice de resistência à tensão cíclica imposto.

De acordo com Boccanera, Barra e Buschinelli (1998), dentre as propriedades dos materiais, a dureza é considerada um dos principais parâmetros. No entanto, segundo os autores, esta propriedade somente pode ser correlacionada com a resistência à cavitação quando se compara aços de uma mesma família. Entretanto, Nakao e Hattori (2001^a) afirmam que a energia de deformação (área sob a curva de tensão vs. deformação até o ponto de fratura) e a resiliência (capacidade de recuperação de uma deformação elástica) nem sempre podem ser usadas como indicadores de resistência à erosão por cavitação. Marques, Modenesi e Trevisan (2001), versam que a energia de deformação constitui um indicador adequado da resistência à cavitação de materiais dúcteis, e a resiliência constitui um indicador adequado para materiais frágeis. Os autores reafirmam o que Richman e Mcnaughton (1990^a) já haviam declarado: a erosão por cavitação é melhor descrita como um processo de fadiga, sendo desta forma, a resistência à cavitação determinada, predominantemente, pelo coeficiente de resistência à fadiga, que depende fortemente da resistência ao encruamento por tensões cíclicas.

Segundo Cuppari et al. (1999) e Nakao e Hattori, (2001^a), uma das razões pelas quais as propriedades mecânicas dos materiais, geralmente, não são correlacionadas com a sua resistência ao desgaste por erosão cavitação, é que, usualmente, as propriedades são determinadas em condições quase estáticas,

⁴ Coeficiente de resistência a fadiga, notação σ'_f : a) Em muitos casos é equivalente à tensão real de ruptura do material (obtida no ensaio de tração), b) É também, na curva S-N (S, de S_a : amplitude de tensão e N, de N_f : n° de ciclos até a fratura) obtida em ensaios de fadiga, o intercepto no eixo S, correspondente ao ponto onde a curva S-N possui $N_f=0,5$ (ou $2 N_f = 1$) (DOWLING, 2012).

diferentemente do que acontece no fenômeno de cavitação, que impõe altas taxas de deformação, ou fraturas dinâmicas. Cuppari et al. (1999) versam ainda, que o fenômeno da cavitação não é controlado apenas por propriedades mecânicas, possuindo dependência, também, do meio e das características microestruturais do material, tais como: estrutura cristalina, capacidade de encruamento, capacidade de transformação de fase e presença de fases secundárias.

De um ponto de vista mais amplo, Pant, Arya e Mann (2012) descrevem que a erosão por cavitação é um fenômeno complexo, que envolve a interação entre fatores hidrodinâmicos, mecânicos, metalúrgicos e químicos, enquanto Bordeasu et al. (2007) relatam que o processo mecânico que governa a erosão por cavitação é dado em função da forma pela qual o material absorve a energia transmitida durante a implosão das bolhas, sendo que a energia absorvida pelo material depende das suas propriedades mecânicas, estrutura cristalina e intercristalina do material.

A TABELA 2 apresenta as taxas de erosão por cavitação de alguns materiais (metais monofásicos, com diferentes estruturas, e polifásicos), obtidas através da realização de ensaios de cavitação. Para aços com diferentes frações de austenita e ferrita, a taxa de erosão por cavitação aumenta com o aumento da fase ferrítica segundo Cuppari et al. (1999).

TABELA 2 – TAXAS DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO OBTIDAS EM ENSAIOS DE CAVITAÇÃO PELO MÉTODO INDIRETO.

Material	Estrutura	Taxa de erosão por cavitação (mg/min)
Alumínio	Monofásica - CFC	0,5
Cobre	Monofásica - CFC	0,67
Níquel	Monofásica - CFC	0,29
Zinco	Monofásica - HC	1,67
AISI 304	austenita	0,03
SAE 1045	ferrita + perlita	0,06
AISI 347 (12% de ferrita)	austenita + ferrita	0,04
Aço inoxidável duplex	austenita + ferrita	0,030-0,190
Ligas fundidas de Fe-Cr-Ni-C	austenita + carbonetos	0,010-0,050
* Cobalto	Monofásica - HC	0,002
** CA-6NM	martensita	0,1233
*** AISI 410	martensita	0,033

* Preece et al. (1979)

** Allenstein (2011)

*** Espitia et al. (2013)

FONTE: Adaptado de CUPPARI (2002)

A influência do acabamento superficial (rugosidade) sobre a formação e propagação de trincas no período de incubação do processo de cavitação no aço inoxidável austenítico AISI 304 foi estudado por Ahmed et al. (1991). Os autores observaram que a presença de riscos, resultantes do processo de preparação das amostras, atuam como nucleadores de trincas, dando origem à propagação de fissuras laterais e longitudinais, influenciando diretamente sobre o percentual de material removido da superfície e, conseqüentemente, sobre a resistência à cavitação do aço.

Adicionalmente, Bregliozzi et al. (2003; 2005) estudaram o efeito do tamanho dos grãos de um aço inoxidável austenítico com elevado teor de nitrogênio, sobre a resistência à erosão por cavitação. Os autores observaram que o refinamento no tamanho dos grãos leva a um aumento da resistência à cavitação. Bregliozzi et al. (2005) explicaram tal resultado observando a deformação plástica no aço dúctil austenítico. De acordo com os mesmos, a densidade de deformação plástica (ondulações superficiais) no grão aumenta conforme diminui seu tamanho, sendo que com a acréscimo do tempo de ensaio, as deformações mudam quanto à largura e intensidade, porém geralmente sua forma e densidade permanecem. Os autores observaram ainda, uma tendência de iniciação das trincas nestas regiões. A observação da seção transversal das amostras caracterizou a formação de pites nos grãos mais refinados, enquanto que os grãos mais grosseiros apresentavam tanto a formação de pites, quanto grandes trincas na superfície. De acordo com Bregliozzi et al. (2003), a influência do tamanho de grão na perda de material é observada no estágio de taxa máxima, não tendo sido observada influência no período de incubação.

De acordo com Silva (2008), dentre os procedimentos de engenharia utilizados para reduzir o desgaste por erosão cavitação, podem-se citar: estabelecer entre os requisitos de projeto de máquinas hidráulicas, a necessidade de redução de zonas de baixa pressão, visando reduzir a nucleação das bolhas; e, empregar na fabricação destas máquinas, materiais e/ou tratamentos que promovem modificações superficiais com bom desempenho ante o desgaste por erosão cavitação, assim como as técnicas de engenharia de superfície: revestimentos aplicados pelo processo de arco-elétrico e plasma por arco transferido e não transferido, revestimentos aspergidos termicamente, refusão a laser, deposição química e física de vapor e tratamentos termoquímicos. Ainda segundo o autor, para a seleção de materiais,

deve-se realizar ensaios que permitam avaliá-los comparativamente de forma rápida e confiável, tendo em vista sua resistência à cavitação. Dessa maneira, na seção seguinte é descrito o ensaio através de dispositivo vibratório ultrassônico.

2.3.5 Ensaio utilizando dispositivo vibratório ultrassônico

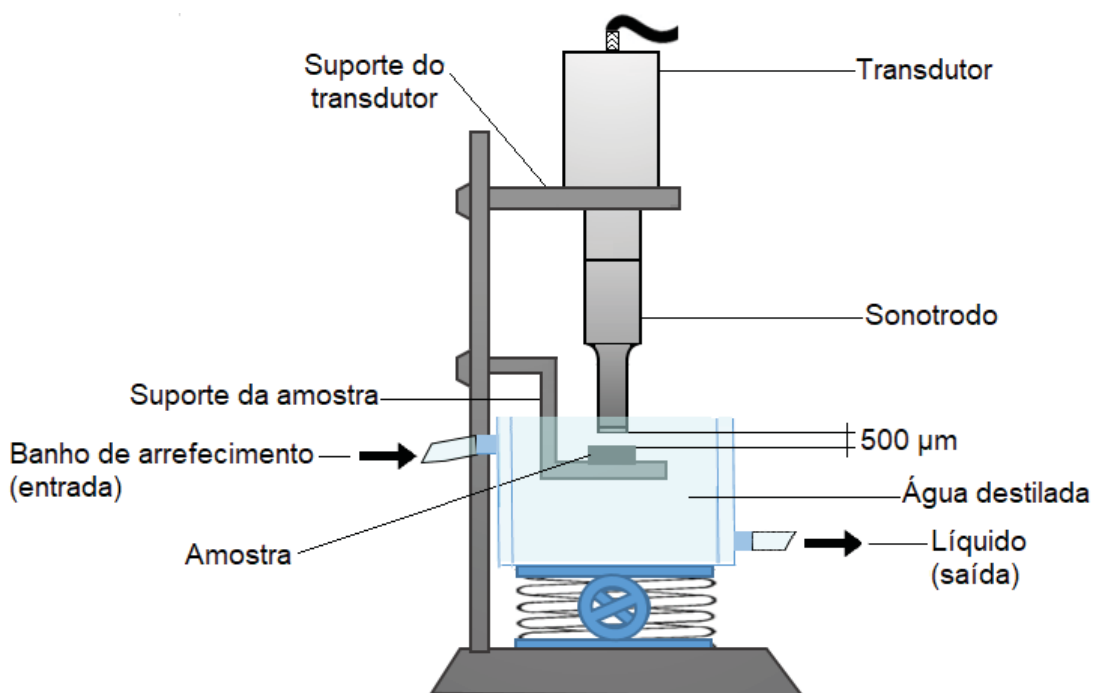
Diferentes concepções de equipamentos para simular o desgaste de erosão por cavitação foram desenvolvidas ao longo dos anos. No entanto, estes não conseguem reproduzir em escala laboratorial, fielmente todos os fatores que agem sobre o componente em condições reais de uso (SIMONEAU, 1991; CHAHINE; FRANC; KARIMI, 2014). A dificuldade de reprodução das condições precisas de utilização pode ser justificada, sobretudo, pelo sinergismo entre os vários meios distintos de degradação que ocorrem simultaneamente sobre o componente, considerando que os danos causados ao material durante o processo de cavitação podem ser produzidos por um efeito mecânico e por ação não mecânica do líquido, assim como efeito corrosivo (KOLLEK; SITNIK, 1981) e ainda variáveis físicas, como interação do fluxo líquido com as bolhas e as distintas distribuições de tamanhos e formas de núcleos de bolhas, entre outros (CHAHINE; FRANC; KARIMI, 2014). Não obstante, a aplicação destes ensaios tem se tornado frequente em meio acadêmico, uma vez que os estudos experimentais em laboratório se tornaram uma maneira conveniente e reprodutiva de avaliação da resistência à erosão por cavitação de materiais (CHAHINE; FRANC; KARIMI, 2014), possibilitando grandes avanços no entendimento do fenômeno da cavitação, e a proposição de tratamentos que possibilitam o incremento da resistência de materiais de engenharia frente a esse modo de falha.

Neste sentido, os dispositivos vibratórios ultrassônicos (FIGURA 16) constituem os equipamentos de ensaio mais empregados para simular a erosão por cavitação. Estes são compostos, basicamente, por um gerador ultrassônico de vibrações (transdutor), um recipiente contendo o líquido do ensaio⁵ e uma ponteira vibratória denominada sonotrodo (ou sonda), cuja ponta é mantida a uma distância específica da superfície do corpo de prova ou o corpo de prova é rosqueado na mesma, constituindo a própria ponta, dependendo da configuração de ensaio

⁵ Água destilada ou deionizada (ASTM G32-10).

empregada – indireta ou direta, respectivamente). A vibração do sonotrodo produz uma pressão negativa sobre o líquido contido no interior do recipiente, de modo a promover o surgimento e crescimento de bolhas e uma pressão positiva que propicia o colapso dessas bolhas, gerando tensões que incidem sobre a superfície do corpo de prova que encontra-se imerso no interior do líquido. Sua principal vantagem em relação aos demais ensaios é a facilidade de execução, e os tempos reduzidos de teste, motivos pelos quais este é extensivamente utilizado em meio acadêmico. A interpretação e avaliação dos resultados deste ensaio são feitos através de curvas de perda de massa, similares àquela apresentada anteriormente na FIGURA 15.

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DISPOSITIVO VIBRATÓRIO ULTRASSÔNICO COM CONFIGURAÇÃO INDIRETA.



FONTE: O autor.

2.3.6 Comportamento à erosão por cavitação de materiais metálicos ferrosos modificados superficialmente

O comportamento frente à cavitação de materiais submetidos a tratamentos superficiais é distinto do comportamento do substrato. As taxas de desgaste por cavitação também variam, nestes casos, em função da natureza dos tratamentos de superfície aplicados. No caso dos tratamentos termoquímicos, as superfícies tratadas

por plasma (com espessuras típicas variando entre 20–100 μm e dureza entre 1000–1500 HV) apresentam um maior volume superficial de material com propriedades de resistência à erosão por cavitação superiores, quando comparada as camadas duras e finas obtidas através do processo de deposição de revestimentos por PAPVD (*Plasma-Assisted Physical Vapor Deposition*) (espessuras típicas variando entre 2–3 μm e dureza entre 1500–3000 HV). No entanto, quando o tratamento de nitretação por plasma é realizado antes da deposição do revestimento de PAPVD, uma maior profundidade de endurecimento é obtida, e a resistência à erosão por cavitação é melhorada (GODOY et al., 2006; HUANG; CHEN; HE, 2002).

Koppitz et al. (2005) estudaram a aplicação de tratamentos de engenharia de superfície (refusão superficial por feixe de elétrons e laser pulsado, e nitretação por plasma de rádio frequência) sobre a resistência à erosão por cavitação de aços martensíticos com teores de cromo entre 8 a 13%. Os autores concluíram que em todos os casos o incremento da dureza promovido pela aplicação dos tratamentos promoveu uma melhora considerável na resistência ao desgaste por cavitação dos materiais tratados.

Kwok, Manb e Cheng (2000) avaliaram o efeito da refusão superficial a laser sobre a resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420. Através deste tratamento, os autores obtiveram uma superfície com microestrutura composta principalmente por austenita retida e martensita, além de carbonetos. As distintas condições de tratamento empregadas promoveram acréscimo na dureza e diferentes percentuais de austenita, sendo menor a dureza, conforme acresce o percentual de austenita retida. No trabalho em questão, duas relações foram observadas: o acréscimo da resistência à erosão por cavitação com o acréscimo do percentual de austenita (segundo os autores a transformação de austenita em martensita absorve a energia gerada na cavitação, uma vez que o percentual de austenita foi reduzido após a exposição da superfície ao ensaio e o aumento da resistência à erosão cavitação com o acréscimo da dureza, o que ocorre até determinado valor de dureza, a partir do qual, conforme esta aumenta a resistência à erosão por cavitação passa a sofrer redução. Em função disto, os autores concluíram que para as condições estudadas a transformação de fase seria mais relevante que o acréscimo da dureza.

Conforme reportado anteriormente na introdução do projeto, a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos (materiais de interesse neste

trabalho) tratados termoquimicamente por plasma em baixa temperatura foi investigada apenas no caso da aplicação do processo de nitretação. Neste sentido, no tópico seguinte serão descritos os resultados obtidos pelos autores citados naquela seção.

2.4 EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Allenstein et al. (2013) estudaram o efeito do teor de hidrogênio (80, 90 e 95% de H_2) na mistura gasosa do tratamento de nitretação, sobre a resistência à erosão por cavitação do aço ASTM A 743 grade CA6NM tratado a 500 °C por 2 h. Foi observado pelos autores que o aumento do teor de nitrogênio em misturas gasosas com elevado teor de hidrogênio, influencia na formação das fases e sobre sua distribuição ao longo da camada nitretada. O melhor comportamento frente ao desgaste por cavitação foi apresentado pela amostra nitretada empregando-se 5% N_2 (95% H_2), foi creditado à obtenção de uma distribuição de fases mais fina e contínua ao longo da camada nitretada. Em outro trabalho, Allenstein et al. (2014) utilizando a mistura gasosa composta por 5% N_2 + 95% H_2 investigou o efeito do tempo de nitretação (6, 12 e 24 h) para tratamentos realizados a 350 °C. Os autores verificaram uma diminuição na taxa de erosão e aumento no tempo de incubação para cavitação, com o aumento do tempo de tratamento. Esse acréscimo foi creditado pelos autores à transformação da fase martensita em austenita expandida pelo nitrogênio, conforme apontado previamente pelos autores em outro estudo (ALLENSTEIN et al., 2012). Utilizando a mesma mistura gasosa e empregando um tempo de tratamento de 6 h, os autores estudaram ainda o efeito da temperatura de nitretação (300, 350, 400 e 500 °C) sobre a resistência ao desgaste por cavitação da liga em discussão (ALLENSTEIN, 2011). Através deste estudo foi verificado pelos autores que a taxa de erosão diminui no intervalo entre 300 a 400 °C, sofrendo acréscimo com o aumento da temperatura de tratamento para 500 °C. O aumento inicial da resistência a cavitação com a temperatura de ensaio foi atribuído à formação da fase austenita expandida pelo nitrogênio. O decréscimo da resistência para a amostra tratada a 500 °C, por outro lado, foi justificado à formação das fases nitreto de cromo e à decomposição da fase austenita expandida com resultante formação da fase original de martensita revenida.

Espitia et al. (2013) estudaram o efeito da aplicação do tratamento de nitretação por plasma sobre a resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 410 (configuração de plasma *dc*, mistura gasosa composta por 75% N₂ + 25% H₂, tempo de 20 h e temperatura de 400 °C). Os autores verificaram uma redução na resistência à erosão por cavitação na região mais externa da camada nitretada, e creditaram esse comportamento à precipitação do nitretos de ferro do tipo Fe₃N e Fe₄N. A região da camada nitretada composta pela solução sólida supersaturada de nitrogênio na matriz martensítica (martensita expandida por nitrogênio – α'_N), por outro lado, demonstrou uma maior resistência à erosão por cavitação. Em um trabalho subsequente, Espitia et al. (2015) utilizando as mesmas condições de ensaio, entretanto, empregando a técnica de nitretação em gaiola ativa, obtiveram uma superfície formada por uma camada nitretada formada pelas fases martensita expandida pelo nitrogênio e precipitados de nitreto de ferro tipo Fe₂₄N₁₀. Os autores verificaram um considerável aumento na resistência à erosão por cavitação do aço AISI 410, sendo este atribuído ao acréscimo na dureza e resposta elástica da fase martensita expandida.

Pant, Arya e Mann (2012) estudaram o efeito da nitrocementação na resistência à erosão por cavitação dos aços inoxidáveis martensíticos 13Cr4Ni e X10CrNiMoV1222. O tratamento em plasma *dc*, foi realizado à temperatura de 550 °C e pressão de 1,8 Torr ($\approx 239,98$ Pa), durante oito horas⁶. Diferentemente dos trabalhos acima, nos quais as amostras submetidas ao tratamento termoquímico apresentavam microestrutura martensítica, o trabalho em questão foi realizado com as amostras ferríticas. Segundo os autores, em função da pequena solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita, a maioria do carbono e nitrogênio difundidos na superfície do material irá formar nitretos e carbonetos e, de acordo com os mesmos, não há formação da *outerlayer* frágil⁷ na superfície tratada. Os autores observaram, em ambos os aços estudados, um aumento significativo da resistência à erosão por cavitação, em comparação com o material não tratado, e o correlacionaram com o

⁶ A descrição da mistura gasosa não foi apresentada no trabalho em questão. Ao invés disto, sobre os parâmetros de tratamento, os autores fazem menção a outro trabalho (Pant, Arya e Mann, 2010), no qual descrevem o percentual 1-1.5% de GLP na mistura GLP/NH₃ como adequada para a nitrocementação por plasma.

⁷ De acordo com Pant, Arya e Mann (2012), na nitrocementação por plasma a “*outerlayer*” ou camada branca é dura e frágil e sua formação durante o tratamento em questão pode ser evitada, segundo a utilização dos parâmetros adequados de tratamento adequados, os quais são, segundo os autores, temperatura, gases LPG e NH₃, fluxo gasoso e tensão aplicada.

acréscimo na dureza promovido pelo tratamento termoquímico, através da formação dos precipitados na matriz ferrítica.

Todos os trabalhos mencionados anteriormente apontam o tratamento termoquímico assistido por plasma em aços inoxidáveis martensíticos como um meio eficiente de aumentar a sua resistência à erosão por cavitação. Embora uma primeira comparação entre o último trabalho citado com aqueles descritos inicialmente possa aparentar certa contradição, ao considerar-se que nos primeiros trabalhos os autores apontam a formação de nitretos como desvantajosa para o comportamento frente a resistência à erosão por cavitação, enquanto que para Pant, Arya e Mann (2012), o aumento da resistência à erosão por cavitação é justamente atribuída às fases duras formadas durante o tratamento termoquímico, percebe-se que a resistência à erosão por cavitação aumenta com o acréscimo da dureza, e que sua redução ocorre principalmente pela presença de uma *outerlayer* frágil, a qual inexistente no trabalho de Pant, Arya e Mann (2012). No entanto, ao se tratar de aços inoxidáveis, é sempre relevante a resistência à corrosão. Logo o endurecimento superficial a partir da difusão dos átomos intersticiais, formando as fases expandidas, nas quais obtém-se uma matriz com maior dissolução dos átomos de cromo, é preferível em relação ao endurecimento através da formação de nitretos e carbonetos.

Com base nos resultados de Allenstein et al. (2013, 2014), Allenstein (2011), e Espitia et al. (2013, 2014), pode-se concluir que a resistência à erosão por cavitação dos aços inoxidáveis martensíticos é melhorada por meio da aplicação do tratamento de nitretação assistida por plasma em temperaturas da ordem de 300 a 400 °C por tempos prolongados, desde que a perda de resistência à corrosão seja evitada.

2.5 EFEITO DO TRATAMENTO DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDO POR PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA AO DESGASTE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Conforme citado anteriormente, a literatura é escassa no que se refere ao comportamento tribológico de aços inoxidáveis martensíticos cementados por plasma a baixa temperatura. O primeiro trabalho que discutiu o assunto na literatura especializada (LI; BELL, 2007) evidenciou que, embora se tenha verificado um aumento discreto na resistência ao desgaste por deslizamento a seco do aço AISI 410 após a aplicação do tratamento de cementação, esse incremento não foi na mesma magnitude verificada para a aplicação dos tratamentos de nitretação e

nitrocementação sobre este mesmo aço (LI; BELL, 2007). Recentemente, os resultados de Scheuer (2015) confirmaram que o emprego de condições de tratamento similares às aquelas empregadas por Li e Bell (2007) (tempos de tratamento superiores a 16 h, para temperaturas em torno de 450 °C), resultam em menor ganho da resistência ao desgaste do aço AISI 420 cementado por plasma. Segundo o autor, a redução da resistência ao desgaste possivelmente está vinculada a ocorrência de precipitados nanométricos de carbonetos de cromo para esta condição de tratamento.

Em seu trabalho, Scheuer (2015) estudou o efeito da temperatura e tempo de cementação sobre o comportamento ao desgaste por deslizamento (ensaio tipo esfera sobre disco) e abrasivo em microescala do aço AISI 420. Para cada um destes parâmetros, foram estudados dois ciclos de tratamento. No estudo da influência da temperatura, o autor fixou tempos de tratamentos em 8 e 12 h e variou a temperatura entre 350 e 500 °C. No estudo do tempo, foi fixada a temperatura de 400 °C, com variação do tempo entre 12 e 48 h; e a temperatura de 450 °C, com variação do tempo entre 4 e 16 h. Em ambos os casos, o autor verificou que o coeficiente de desgaste sofre decréscimo com o incremento da temperatura e tempo de cementação. No entanto, para os tempos demasiados e às temperaturas elevadas, a precipitação das fases carboneto de cromo promovem a redução da resistência ao desgaste do material em relação às outras condições de tratamento. Do primeiro estudo o autor verificou um decréscimo de 97% da taxa de desgaste para os tratamentos realizados a 450 °C por 8 e 12 h (em ambos os ciclos, a taxa de desgaste reduz com o acréscimo da temperatura até 450 °C, e sofre acréscimo com o aumento desta para 500 °C). Do segundo estudo, o autor identificou que para a temperatura de tratamento de 400 °C, o acréscimo do tempo de tratamento até 36 h promove uma redução da taxa de desgaste em 77%, a qual aumenta com o acréscimo do tempo de cementação para 48 h. Já para a temperatura de 450 °C, foi visto pelo autor que o aumento do tempo até 12 h promove uma melhora no comportamento ao desgaste, e o incremento para 16 h resulta na redução da resistência do material. Angelini et al. (2016) obteve resultados similares para as mesmas condições de tratamentos adotadas por Scheuer (2015), porém empregando o ensaio de deslizamento do tipo anel sobre placa. Nestes casos, os autores creditaram a melhora no comportamento tribológico à formação da camada cementada, composta por uma camada externa (constituída por α'_C e Fe_3C) e de difusão (constituída somente por α'_C).

Com base nos resultados de Li e Bell (2007), Scheuer (2015) e Angelini et al. (2016), pode-se concluir que a resistência ao desgaste por deslizamento e microabrasivo dos aços inoxidáveis martensíticos é melhorada por meio da aplicação do tratamento de cementação por plasma em tempos inferiores a 36 h para temperaturas da ordem de 400 °C, e tempos inferiores a 12 h para temperaturas da ordem de 450 °C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados o material, os métodos e equipamentos utilizados na execução desta pesquisa. A sequência das atividades realizadas pode ser visualizada no fluxograma apresentado na FIGURA 17.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO RECEBIDA

As amostras foram confeccionadas a partir do aço inoxidável martensítico AISI 420, fornecido na forma de barra laminada a quente, na condição recozida, apresentando o diâmetro de 50,8 mm e o comprimento de 1000 mm. Antes de ser submetido à operação de tratamento térmico, o material foi caracterizado em termos da sua composição química, microestrutura e microdureza. Neste sentido, nos tópicos seguintes são apresentados os resultados destas caracterizações.

3.1.1 Composição química

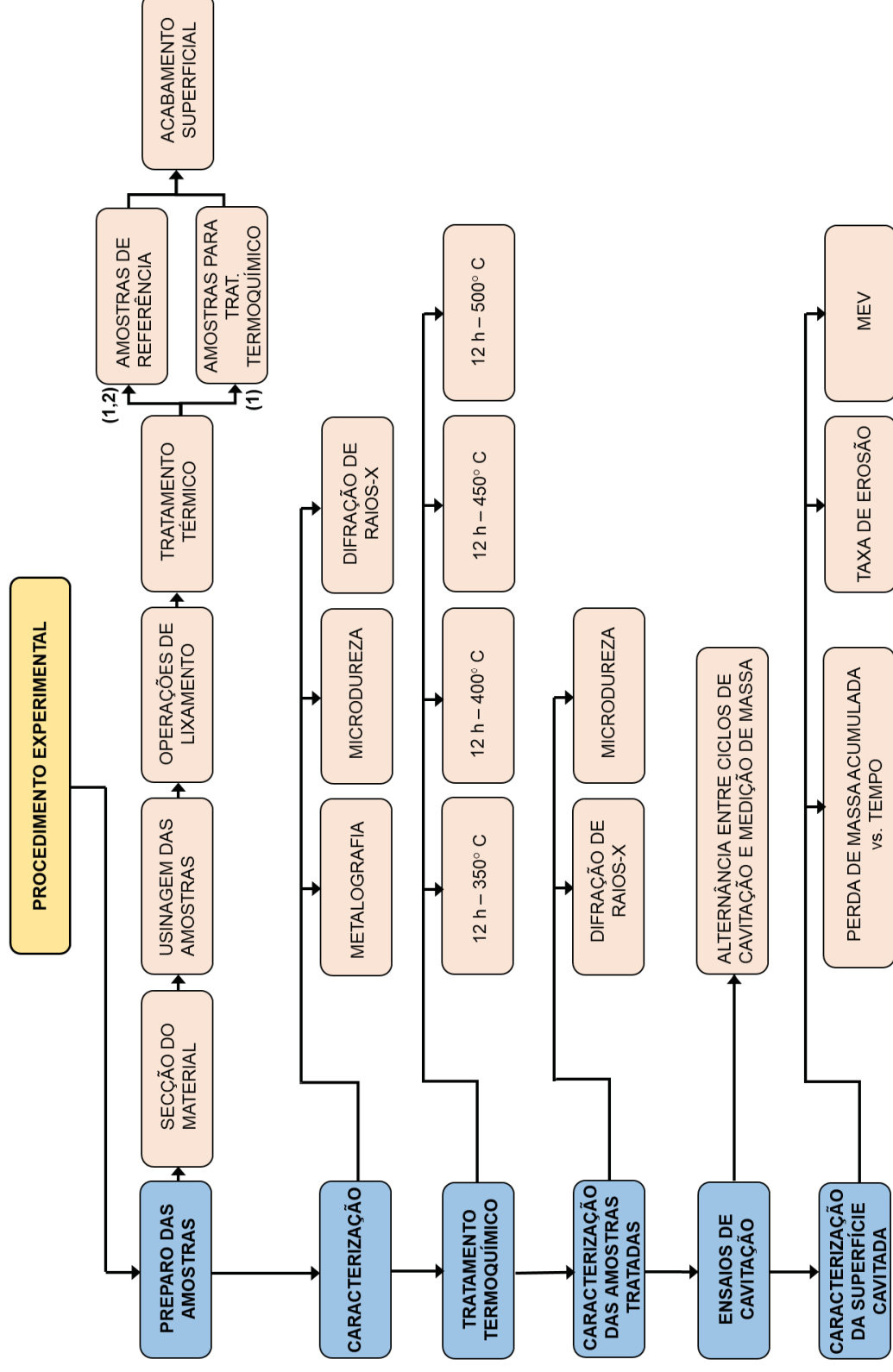
A TABELA 3 fornece a composição química do material de estudo obtida a partir do ensaio de espectrometria de emissão ótica (*Optical Emission Spectroscopy* – OES), como também, a sua composição segundo as normas AISI (*American Iron And Steel Institute*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*). Comparando-se ambas, pode-se concluir que a composição química do material adotado está em conformidade com aquela estipulada pelas referidas normas.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (NOMINAL E MEDIDA PELA TÉCNICA DE ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA) DO AÇO AISI 420.

Elemento	Composição Química (% em peso)											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	V	Nb
Condição de fornecimento	0,305	0,330	0,33	0,019	0,005	12,21	0,38	0,025	0,077	0,006	0,043	0,008
Norma SAE/AISI (ed. 2007)	0,15 _{mín}	1,00 _{máx}	1,00 _{máx}	0,040 _{máx}	0,030 _{máx}	12-14	-	-	-	-	-	-

FONTE: O autor.

FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO PARA O PREPARO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.



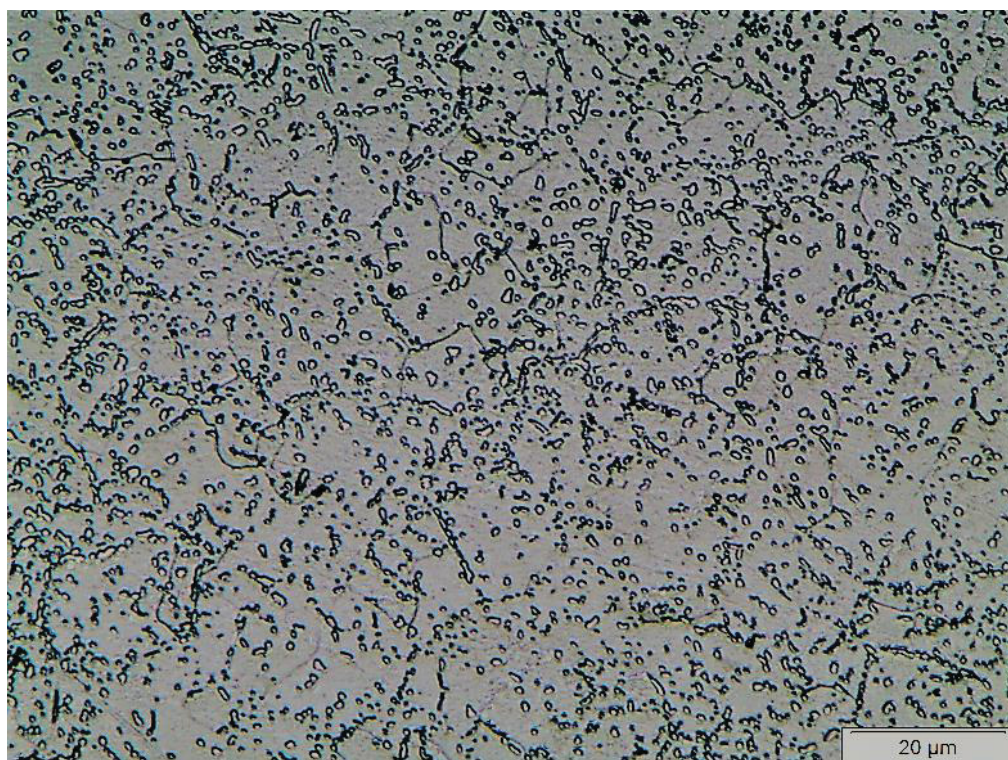
(1): Temperatura a 1050 °C, por 0,5 h; (2): Revenimento a 220 °, por 1 h
 FONTE: O autor (2017).

3.1.2 Caracterização da microestrutura e dureza

Na FIGURA 18 é apresentada a micrografia do material na condição de fornecimento (recozido). É possível verificar a presença de carbonetos esferoidizados dispersos na matriz ferrítica. De acordo com Lippold e Kotecki (2005), para o teor de carbono do material (TABELA 3), carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, (com M: Fe e/ou Cr) podem ser encontrados em inoxidáveis apresentando 13% de Cr, valor dentro da faixa de composição da liga estudada (TABELA 3).

A dureza média do material nesta condição é de $194 \pm 7 \text{ HV}_{0,3}$. A medição da microdureza foi realizada no topo da amostra, a partir do seu centro, sendo o valor apresentado resultante da média de 5 medições. As medições foram realizadas com uma distância de $500 \mu\text{m}$ entre as indentações.

FIGURA 18 – MICROESTRUTURA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO RECEBIDA. REAGENTE: VILELLA.

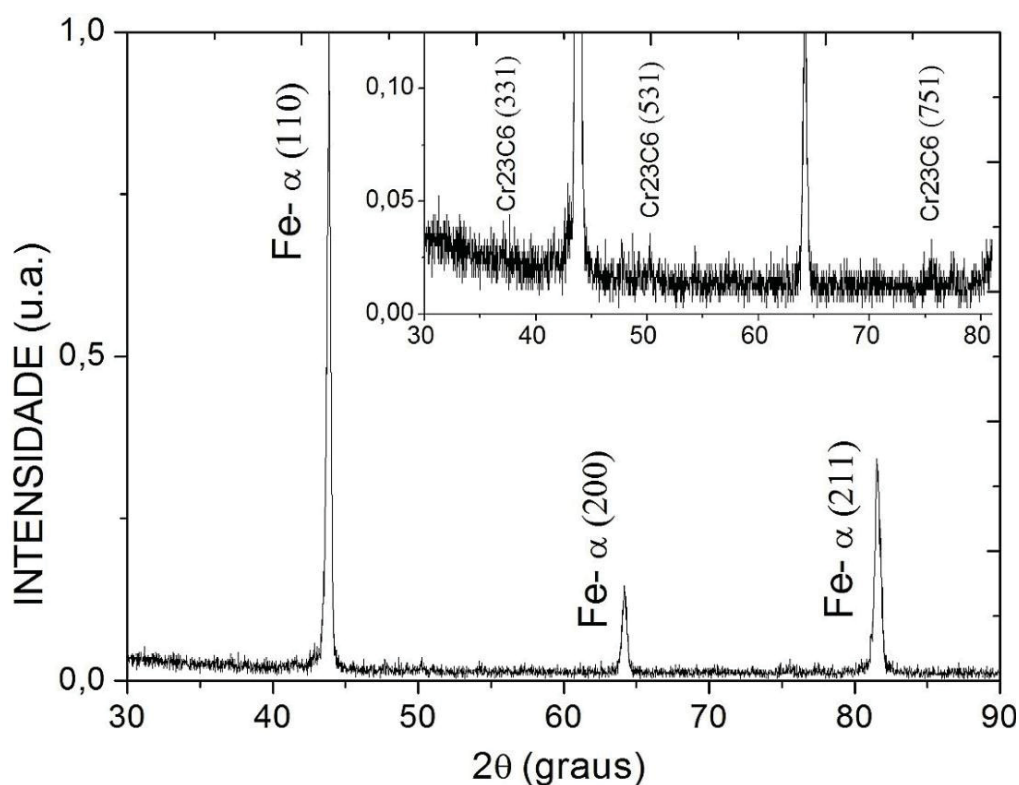


FONTE: O autor (2017).

3.1.3 Caracterização das fases presentes através da difratometria de de raios-X

O padrão de difração de raios-X obtido no material no estado de fornecimento é apresentado na FIGURA 19. Por meio desta, é possível verificar a presença de picos da fase ferrita (ângulos de reflexão 2θ : 44,67, 65,02 e 82,33°). A ampliação do espectro demonstra picos de menor intensidade, correspondentes ao carboneto de cromo tipo Cr_{23}C_6 (ângulos de reflexão 2θ : 36,99; 50,24 e 77,44°).

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO (CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO).



FONTE: O autor (2017).

3.2 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

A codificação empregada para identificação das amostras é baseada naquela apresentada por Scheuer (2015). No entanto, diferentemente do autor citado, que estudou dois ciclos de tratamento para cada variável (tempo e temperatura), este trabalho mantém o foco apenas no ciclo da variação da temperatura (VTA – série que visa o estudo do parâmetro temperatura de tratamento) para um tempo fixo de 12 h.

Logo, as amostras tratadas são identificadas segundo o conceito $VTA_{ParFixParVar}$, onde o termo Par_{Fix} representa o valor do parâmetro de tratamento mantido fixo (no presente estudo, este parâmetro é o tempo de 12h) e o termo Par_{Var} se refere ao valor do parâmetro da variável em estudo (esta variável corresponde à temperatura de tratamento, assumindo os valores de 350, 400, 450 e 500 °C). Assim, a codificação VTA_{12350} , por exemplo, pertence às amostras cementadas em um tempo fixo de 12 h, à temperatura de 350° C, conforme apresentado na TABELA 4. As amostras referência, na condição temperada e revenida, serão identificadas pela sigla T&R.

TABELA 4 – CODIFICAÇÃO EMPREGADA NA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Identificação	Condição de tratamento estudada
T&R	Condição de referência (amostra temperada a 1050 ° C por 0,5 h e revenida a 220 °, por 1 h)
VTA_{12350}	Amostra cementada a 350 °C por 12 h
VTA_{12400}	Amostra cementada a 400 °C por 12 h
VTA_{12450}	Amostra cementada a 450 °C por 12 h
VTA_{12500}	Amostra cementada a 500 °C por 12 h

FONTE: O autor (2017).

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

Amostras de 13 mm de espessura foram obtidas a partir da barra original empregando-se uma serra tipo fita. Estas amostras foram usinadas posteriormente em operação de torneamento por faceamento, de modo a garantir o paralelismo entre as suas faces (garantindo a uniformidade na distância entre a superfície da amostra e a ponta do sonotrodo durante os ensaios de cavitação), e obtendo uma espessura padrão de 10 mm. Nestas amostras, foram usinados furos radiais de 5 mm de diâmetro com uma profundidade de 20 mm, de modo a viabilizar a sua fixação sobre o suporte (porta amostra) no interior do reator de plasma.

Os corpos de prova obtidos foram lixados utilizando lixas de SiC com granulometria entre 80 e 320, e então austenitizadas por 0,5 h à temperatura de 1050 °C em forno a vácuo, e resfriadas ao ar. Posteriormente, as amostras tratadas termicamente foram lixadas a partir da granulometria 120 até a 1200, e polidas utilizando o abrasivo alumina com granulometria 1 µm. Após polimento, as amostras

foram limpas em banho de ultrassom secadas sob fluxo de ar quente e na sequência introduzidas na câmara de cementação.

As amostras destinadas ao tratamento de cementação, assim como no estudo de Scheuer (2015) não foram submetidas ao tratamento térmico de revenimento, de modo a tirar proveito da maior densidade de caminhos de curto circuito para alcançar maior cinética de tratamento. Cardoso, Scheuer e Brunatto (2015) descreveram que o tratamento térmico afeta a densidade de defeitos do material, e que a energia de ativação para a difusão nos caminhos de alta difusividade, assim como contornos de grão e discordâncias é significativamente menor que a difusão em volume em condições de tratamento a baixas temperaturas. Considerando que a temperatura de tratamento está dentro da faixa de revenimento para este aço, o revenimento é realizado simultaneamente à execução do tratamento termoquímico.

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NA CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA

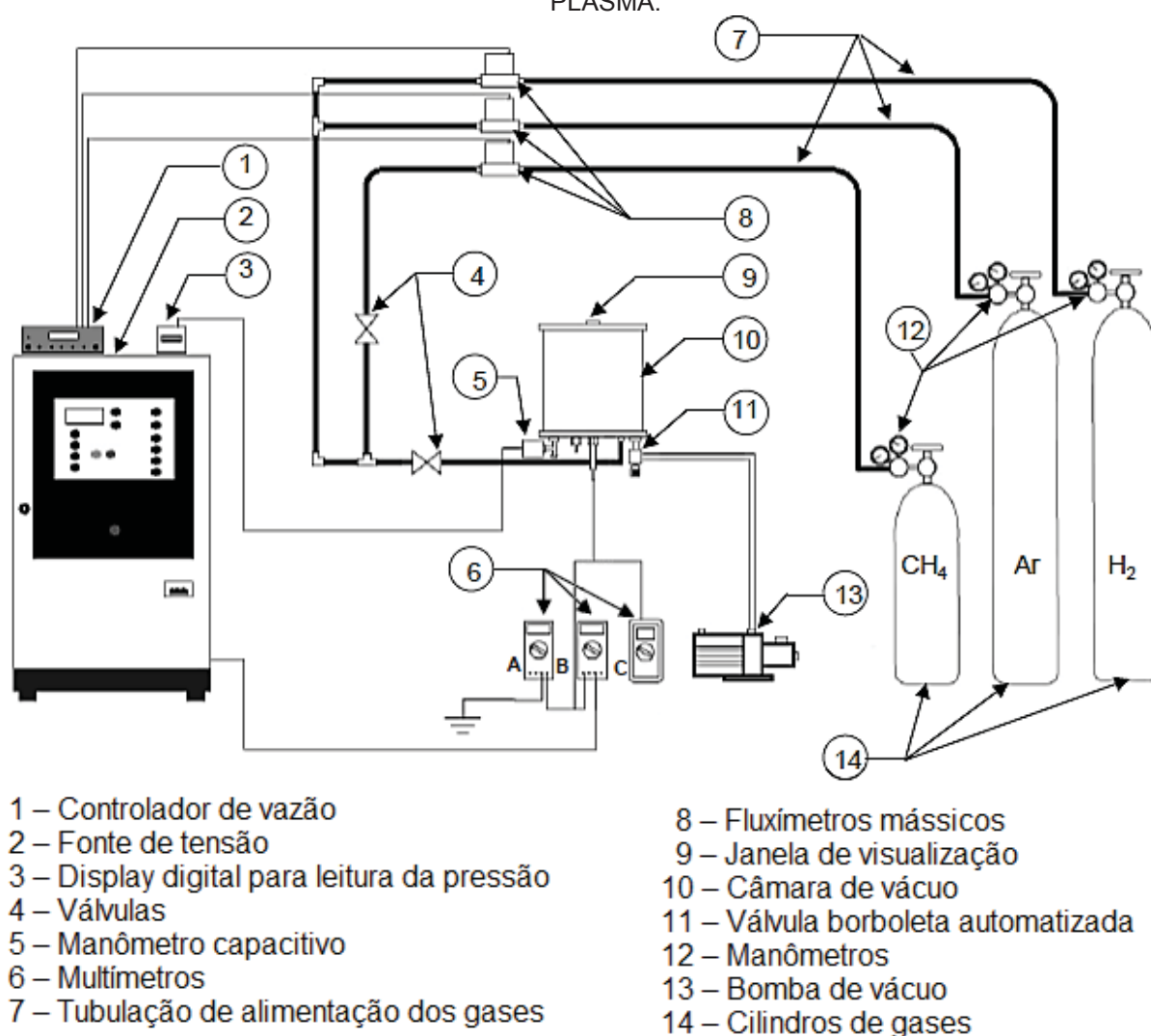
Para fins de comparação do desempenho em cavitação entre o material tratado por plasma o e não tratado, as amostras adotadas como referência foram submetidas (após têmpera a 1050 °C, por 0,5 h e resfriamento ao ar) ao tratamento térmico de revenimento, de modo a obter propriedades similares àquelas do material no estado comumente utilizado industrialmente (temperado e revenido – T&R). Dessa forma, adotou-se como parâmetros de revenimento a temperatura de 220 °C e o tempo de 1 h, sendo a operação realizada logo após a têmpera, utilizando o mesmo equipamento adotado durante a austenitização. O procedimento de obtenção e preparação das amostras de referência se deu de mesmo modo que para as destinadas ao tratamento termoquímico.

3.5 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Para a realização dos tratamentos de cementação, utilizou-se o mesmo aparato experimental empregado por Scheuer (2015). A FIGURA 20 demonstra de maneira esquemática como o tratamento foi realizado. O sistema de alimentação dos gases ultrapuros (pureza de 99,999 para H₂ e Ar % e de 99,995 % para o CH₄) na câmara de vácuo se dá através de tubulação de cobre diâmetro 6,35 mm, sendo as conexões da linha em latão, a partir de garrafas conectadas a reguladores de pressão

ajustados em 3 kgf cm^{-2} no manômetro de baixa pressão. Três fluxímetros de massa, marca Edwards modelo 825, série B são utilizados para controle individual de vazão dos gases, sendo que os fluxímetros que atendem as tubulações de hidrogênio e argônio apresentam capacidade máxima de 500 sccm ($8,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$) e o fluxímetro que atende a tubulação de metano, uma capacidade máxima de $8,33 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$. O controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605 é utilizado para controle e alimentação dos fluxímetros.

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.



FONTE: (SCHEUER, 2015)

Para criar a diferença de potencial necessária à formação do plasma, utilizou-se uma fonte de tensão pulsada, com 4,2 kHz de frequência, a qual permite um tempo

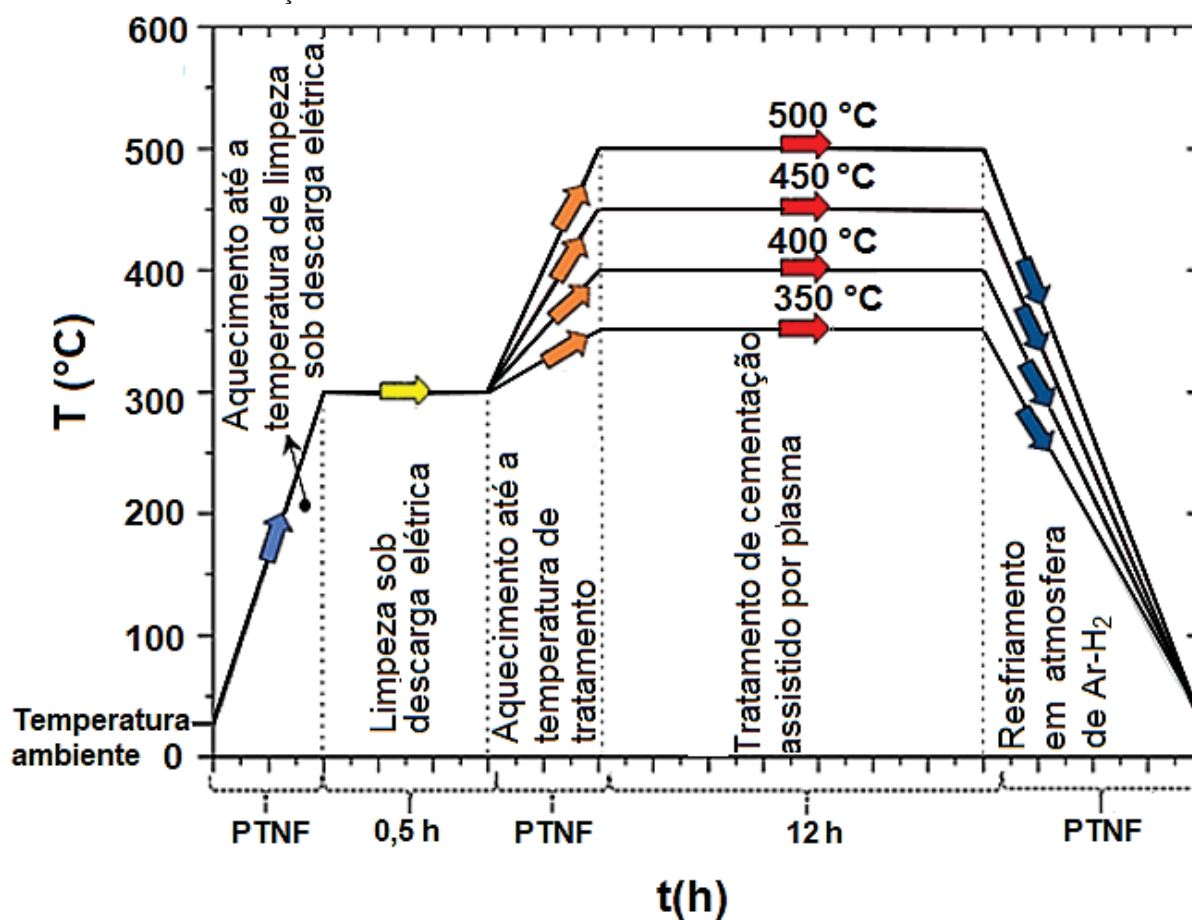
total de pulso $t_{ON}+t_{OFF}$ de 240 s, com tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar entre 10 e 230 μs e a tensão de pico fornecida pela fonte está entre 400 e 700 V. Os multímetros da marca Minipa, modelo ET2045 (A) e modelo ET2700 (B), foram utilizados para as medições da tensão e da corrente, respectivamente. As medições de temperatura foram realizadas com a utilização de um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico, com erro máximo, na faixa de medição de 0 a 1260°C, de $\pm 0,75\%$ do fundo de escala. Para a leitura das medições de temperatura, utilizou-se o multímetro também da marca Minipa, modelo MT 600A (C).

O procedimento adotado durante a realização dos tratamentos também seguiu aquele empregado por Scheuer (2015) (FIGURA 21). Estes tratamentos foram realizados durante 12 h a 350, 400, 450 e 500 °C, empregando-se uma atmosfera de tratamento composta por 99,5%(80% H_2 + 20% Ar) + 0,50% CH_4 , sob fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6} m^3s^{-1}$ (100 sccm), a uma pressão de 400 Pa (3 Torr), aplicando-se uma tensão de pico de 700 V.

Estes tratamentos foram executados seguindo os seguintes estágios:

- Aquecimento do sistema através de descarga elétrica sob fluxo de H_2 e Ar (nas proporções ajustadas para a mistura gasosa do tratamento) até que seja alcançada a temperatura de 300 °C, e pressão de 400 Pa.
- Limpeza por plasma, sendo mantida a temperatura de 300 °C pelo período de 0,5 h.
- Após 0,5 h, finaliza-se o processo de limpeza e tem início o processo de aquecimento até a temperatura de tratamento.
- Ao ser atingida a temperatura do tratamento, o gás metano é adicionado à mistura gasosa, dando início ao tratamento. Contabiliza-se então o período de 12 h para o término do tratamento.
- Após as 12 h de tratamento, a fonte que fornece a diferença de potencial (ddp) necessária para induzir a descarga elétrica é desligada, e a alimentação de gás metano é cortada. Deste modo, as amostras tratadas são resfriadas (até a temperatura de 100 °C) sob fluxo de Ar e H_2 , evitando a formação de fuligem, que seria proporcionada pela presença de CH_4 durante o resfriamento.

FIGURA 21 – ILUSTRAÇÃO DOS CICLOS EMPREGADOS NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO PARA A SÉRIE VTA. TRATAMENTOS REALIZADOS POR 12 h.



PTNF: Período de tempo não fixo

FONTE: SCHEUER (2015).

3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

As amostras na condição de referência e tratadas termoquimicamente foram caracterizadas mecânica e microestruturalmente. Os procedimentos adotados para tanto envolveram medição de dureza, micrografia (apenas para condição de referência) e difração de raios-X, segundo procedimento apresentado a seguir.

3.6.1 Determinação da dureza

A determinação da dureza superficial das amostras foi realizada com a utilização de um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2T, sendo o indentador de geometria piramidal, tipo Vickers. A medição de dureza foi realizada em

ambas as faces das amostras tratadas (face exposta ao plasma – cementada – e não exposta – não cementada). A primeira medição foi realizada com o indentador posicionado no centro da face. As médias de dureza foram calculadas a partir de cinco medições em linha, percorrendo o raio das amostras previamente às operações de corte para ensaios posteriores. A distância entre medições utilizada foi de 500 μm . A carga utilizada foi de 25 gf, e duração de aplicação da força de 15 s. A aplicação da carga de 25 g tem como objetivo reduzir o efeito da dureza do núcleo sobre o valor de dureza da camada tratada.

3.6.2 Análise metalográfica

A análise metalográfica, de topo, foi realizada apenas para a condição de referência, uma vez que a superfície tratada por plasma não deveria sofrer qualquer tipo de ataque, o qual poderia influenciar seu comportamento durante o ensaio de erosão por cavitação. As superfícies analisadas metalograficamente estavam de acordo com o padrão de acabamento descrito no item 3.4. Para a revelação da microestrutura, foi realizado ataque químico através da imersão da superfície em reagente Vilella (composto por 1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool absoluto), agitando-se manualmente a amostra durante o tempo de três segundos. A observação da microestrutura e obtenção das micrografias das amostras foi realizada por meio de um microscópio ótico da marca Olympus BX51M, equipado com câmera CCD, a qual permite a concepção digital das imagens.

3.6.3 Determinação das fases, por difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases presentes, bem como a verificação das transformações ocorridas na superfície termoquimicamente tratada. Utilizou-se um difratômetro marca Shimadzu, modelo XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ para obtenção dos padrões de difração. A técnica foi aplicada na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ), tendo sido utilizado o intervalo de varredura de 35 a 50°, com velocidade de varredura de 0,05°/min para análise das superfícies cementadas por plasma. Nestes casos, a baixa velocidade de varredura foi utilizada de modo a reduzir os ruídos nas reflexões, tornando mais perceptível as transformações quanto às fases

presentes na superfície das amostras. Foi também utilizado o intervalo de varredura de 30 a 90°, com velocidade de varredura de 1 °/min, para análise da superfície não cementada. Na TABELA 6, do Apêndice 1 são apresentados os dados, os quais possibilitaram as análises por DRX, assim como as numerações das cartas JCPDS utilizadas para a identificação das fases.

3.7 ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO

O método de ensaio adotado é por dispositivo vibratório ultrassônico (vide descrição no tópico 2.3.5). O ensaio foi realizado segundo os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM G32-10 (*Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*): o transdutor piezoelétrico utilizado transmite a vibração a uma frequência de 20 kHz, a amplitude de vibração foi configurada para 50 μm , o fluido utilizado foi água destilada, sendo a sua temperatura mantida a 25 °C monitorada e controlada para variação máxima de ± 2 °C. As amostras foram imersas a uma profundidade de 12 mm na água destilada, sendo mantidas a uma distância de 500 μm da ponta do sonotrodo.

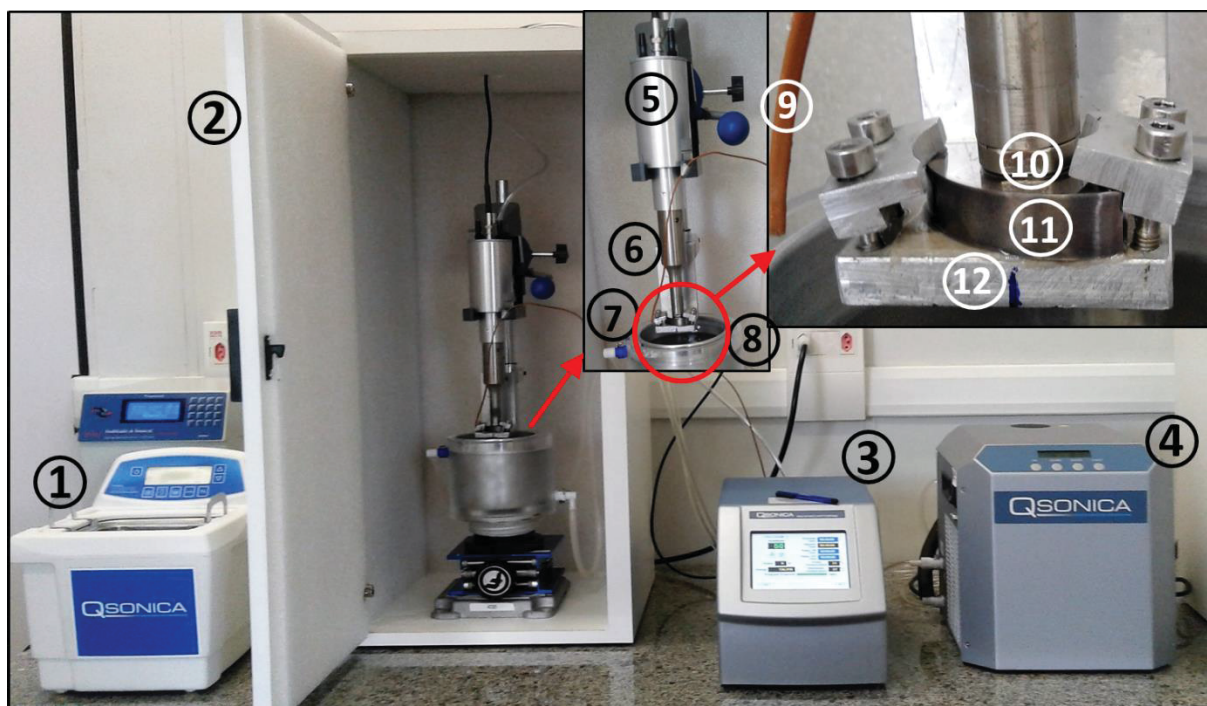
A ponta da sonda utilizada no ensaio (geometria ilustrada no Apêndice 2, FIGURA 38) apresenta uma área de 190,36 mm² (uma vez que o movimento vibratório é transmitido para a superfície da sonda, é esta área superficial a responsável pela indução do líquido à cavitação), sendo também definida por esta a área da superfície das amostras expostas à cavitação durante o ensaio. Detalhes referentes aos procedimentos adotados na execução dos ensaios de cavitação, de modo a atender o estabelecido pela norma ASTM G32-10, podem ser verificados no Apêndice 2 deste documento.

Para a realização dos ensaios de erosão por cavitação foram utilizados os componentes indicados na

FIGURA 22. Esse arranjo é composto pelos seguintes componentes (todos da marca Qsonica): sonicador com sistema de monitoramento de temperatura (termopar anexado), modelo Q700, acoplado a um conversor piezoelétrico e à um sonotrodo. O controle da temperatura do líquido do ensaio foi realizado por meio de um banho termostatzado (*Chiller* de recirculação), modelo 4905. Para a limpeza da amostra foi utilizado o banho ultrassônico, modelo C50X. Para a determinação da perda de massa em função do tempo, uma balança analítica semi-micro da marca Shimadzu, modelo

AUW220D e resolução de 0,01 mg foi utilizada. O arranjo dos equipamentos e componentes na configuração de realização do ensaio pode ser visualizado na FIGURA 22.

FIGURA 22 – ARRANJO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE CAVITAÇÃO.



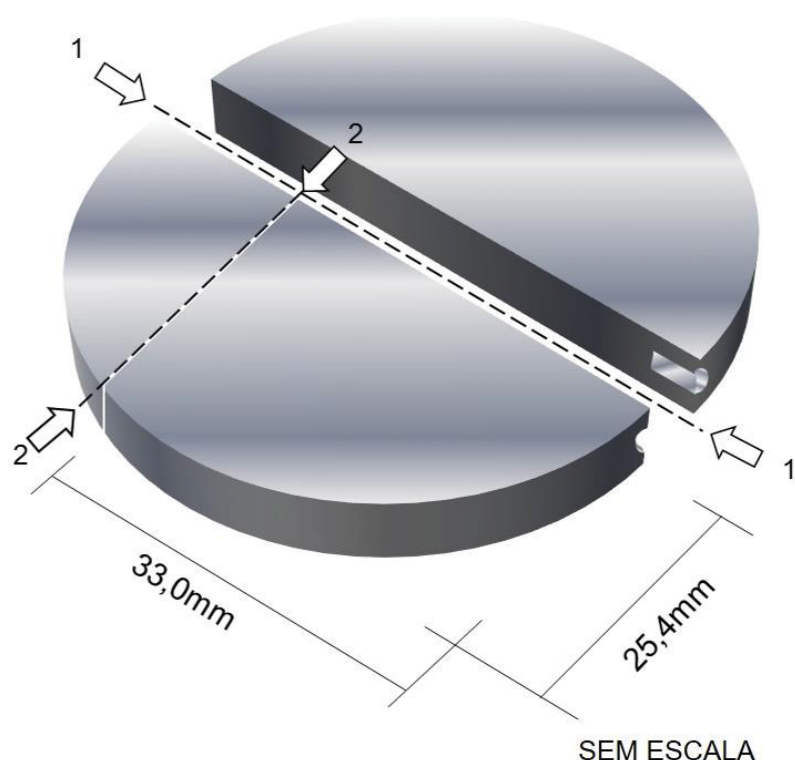
- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1- Banho ultrassônico | 7- Recipiente do líquido de ensaio |
| 2- Câmara de isolamento acústico | 8- Recipiente para circulação da água refrigerada |
| 3- Sonicador/Gerador ultrassônico | 9- Termopar |
| 4- Chiller | 10- Ponta do sonotrodo |
| 5- Conversor piezoelétrico | 11- Amostra |
| 6- Sonotrodo/sonda | 12- Suporte para a amostra |

FONTE: O autor (2017).

De modo a compatibilizar as dimensões da amostra com o suporte do aparato disponível para realização do ensaio de cavitação, foram realizados dois cortes nas mesmas, conforme ilustrado na FIGURA 23. O corte 1 foi realizado por meio de jato d'água com partículas abrasivas (em função de ser um corte a frio, evitando deste modo, aquecimento, o qual poderia afetar termicamente a superfície cementada). Com a realização do segundo corte (2) obteve-se a dimensão de 33 mm, adequada à

fixação no suporte. O segundo corte foi realizado com a utilização de uma cortadeira de precisão linear e alta velocidade da marca BUEHLER, modelo ISOMET 4000, utilizando-se um disco de diamante 0,6 mm, a velocidade de avanço de 2 mm/min e rotação de 2000 RPM.

FIGURA 23 – ESQUEMA ILUSTRANDO A GEOMETRIA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO.



FONTE: O autor (2017).

A configuração de ensaio adotada é a indireta, em função da característica de tratamento e do próprio material, que apresentando elevada dureza, inviabiliza sua usinagem, conforme indicado para a utilização do método de ensaio direto. Após estudo preliminar, constatou-se que o intervalo de exposição à cavitação (intervalo entre medições) de 40 min é apropriado para o material estudado, uma vez que, a realização de medições de perda de massa em intervalos inferiores levaria a um tempo excessivamente longo para o alcance da perda de massa.

A duração do ensaio para as diferentes condições foi estendida até que se tornou evidente o estágio da máxima taxa de erosão na curva de perda de massa; ou para as amostras que apresentaram período de incubação mais longo, até que fosse tornado evidente o alcance do período de aceleração, tendo sido claramente definido

o período de incubação da amostra, medida importante para a avaliação da resistência à cavitação do material. A duração do ensaio para a amostra temperada e revenida foi de 18 h, e para as amostras VTA₁₂350, VTA₁₂400, VTA₁₂450 e VTA₁₂500 de 28 h, 30 h, 30 h e 20 h, respectivamente.

3.7.1 Procedimento para análise dos resultados do ensaio de erosão por cavitação

A análise quantitativa de resistência à erosão por cavitação para cada condição foi obtida através de sua respectiva curva de perda de massa acumulada em função do tempo. As curvas perda de massa acumulada vs tempo a serem apresentadas no capítulo 4 (RESULTADOS E DISCUSSÕES), a partir das quais foram extraídas as medidas de resistência à erosão por cavitação analisadas (período de incubação, período de incubação nominal e taxa de erosão máxima), foram obtidas através da interpolação de curvas entre dois ensaios com amostras distintas para cada condição (exceto para a condição VTA₁₂400, que corresponde à apenas um ensaio). São, deste modo, projeções dos valores médios de perda de massa para cada ponto no eixo tempo, sendo apresentadas juntamente com seus respectivos desvios padrão (representados por barras, a partir da curva média).

O tempo de incubação considerado no presente trabalho é o tempo no qual a curva perda de massa acumulada vs. tempo de ensaio começa a sofrer inclinação para cima, indicando uma perda de massa significativa, o que aqui foi considerado ocorrer para perda de massa acumulada de 0,25 mg. Neste caso, o valor de 0,25 mg, uma vez alcançado, indica a perda de massa efetiva, de modo que o período de incubação estaria situado na medida anterior à que a perda de massa alcança este valor, distinguindo uma perda de massa aparente, em função de erro experimental, da perda de massa real. O procedimento para análise do período de incubação relatado foi adotado considerando-se que a definição de período de incubação citada pela norma ASTM G32-10 é até certo ponto genérica (uma vez que não fornece referência quanto ao limite a partir do qual a perda de massa deixa de ser negligenciável para os materiais).

Por outro lado, a medida de período de incubação nominal para cada condição foi obtida através da sobreposição de uma reta sobre a porção de sua curva perda de massa acumulada em função do tempo que corresponde ao período de máxima taxa de erosão e extensão desta reta até o eixo tempo e a medida de taxa de erosão

máxima corresponde ao coeficiente angular da respectiva reta. Considerando-se que a região correspondente ao período de máxima taxa de erosão não é perfeitamente linear, a determinação das retas com melhor ajuste sobre as curvas de perda de massa acumulada em função de tempo foi realizada através de regressão linear, considerando-se a reta que apresentasse o maior valor do coeficiente de determinação (R^2)⁸. No Apêndice 4 é possível visualizar a obtenção das curvas médias, a determinação do período de incubação nominal e dos valores de taxa de erosão máxima.

A taxa de erosão média⁹ foi calculada dividindo-se os valores de perda de massa acumulada (valores médios) pelo tempo correspondente de exposição ao ensaio.

A profundidade média de erosão (*Mean depth of erosion* – MDE) para cada tempo de ensaio pode ser determinada através da Eq. (1) (ASTM G32-10), partindo-se dos valores da perda de massa acumulada (g), densidade do aço ($7,8 \text{ g cm}^{-3}$) e área exposta à cavitação (estimada em $1,9036 \text{ cm}^2$):

$$PME = \frac{\text{Perda de massa acumulada}}{\text{Densidade} \cdot \text{Área exposta a cavitação}} \quad (2)$$

⁸ Coeficiente de determinação (R^2): Medida percentual da qualidade do ajuste do modelo matemático (no caso, a reta correspondente ao período de máxima taxa de erosão) para os dados obtidos experimentalmente, sendo igual a 1 quando o modelo se ajustar perfeitamente aos dados experimentais.

⁹ Ou taxa de erosão acumulada (ASTM G3-10).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

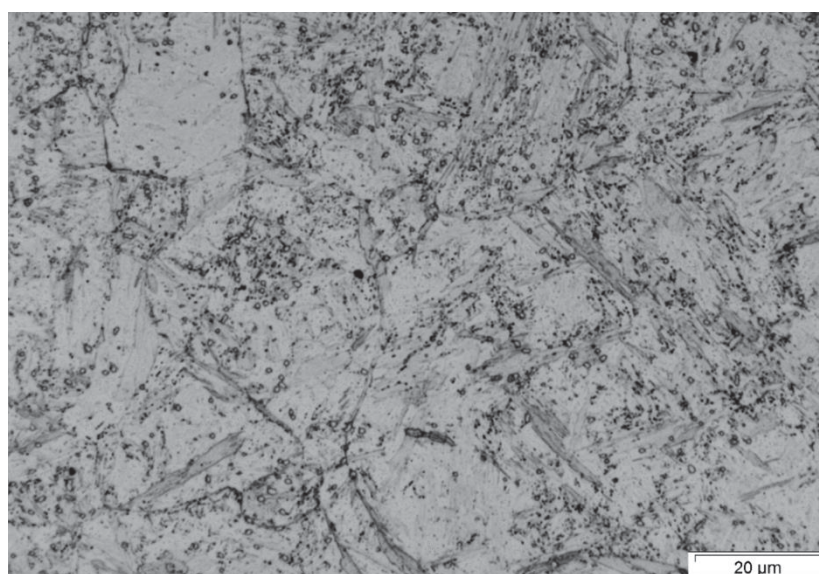
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, atingindo deste modo, os objetivos previamente propostos. Neste contexto, os assuntos serão abordados de acordo com a seguinte sequência: Caracterização microestrutural e mecânica, identificação das fases presentes, resultados dos ensaios de cavitação, caracterização das superfícies cavitadas e considerações sobre o comportamento à erosão por cavitação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TRATADO TERMICAMENTE

4.1.1 Caracterização microestrutural e microdureza

A microestrutura resultante do tratamento térmico de têmpera é constituída por martensita com carbonetos dispersos pela matriz, tal como pode ser visualizado na FIGURA 24. De acordo com o estudo realizado por Barlow e Du Toit (2012), à temperatura de austenitização de 1050 °C não ocorre a completa dissolução dos carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 , razão pela qual é possível verificar a presença de carbonetos na FIGURA 24. A dureza medida na amostra nesta condição foi de $652 \pm 14 \text{ HV}_{0,3}$.

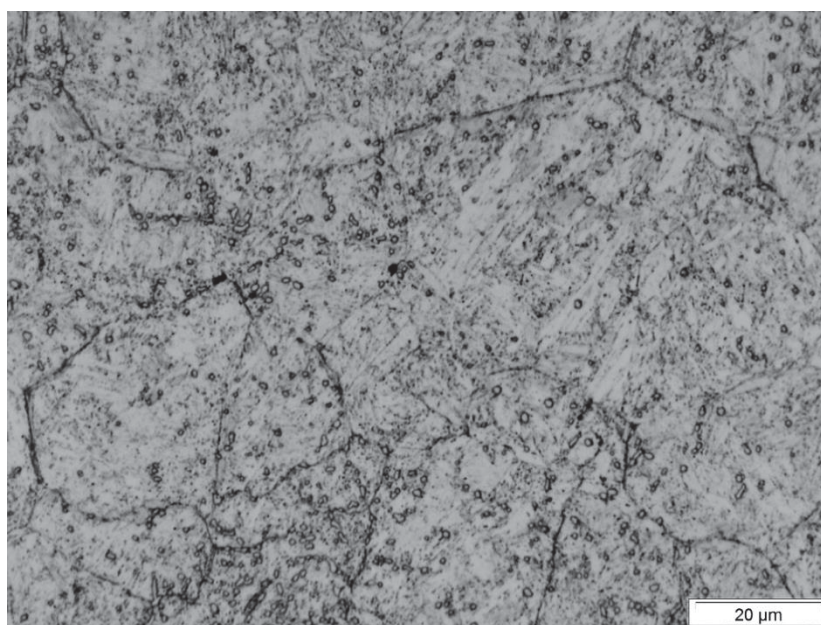
FIGURA 24 – MICROGRAFIA DO MATERIAL APÓS AUSTENITIZAÇÃO A 1050 °C E RESFRIAMENTO AO AR. REAGENTE: VILELLA.



FONTE: O autor (2017).

A partir da FIGURA 25 é possível verificar que não há variação significativa na microestrutura do aço após revenimento, assim como também na dureza, a qual passou a apresentar uma média de $612 \pm 13 \text{ HV}_{0,3}$, o que ocorre devido às baixas taxas de difusão na temperatura utilizada. Similarmente, ao estudar o revenimento do aço AISI 420, Kumar et al. (2012) observaram que as propriedades mecânicas podem não variar daquelas na condição pós têmpera, quando realizado a temperaturas na ordem de 200°C (temperatura próxima à estudada), ocorrendo então apenas o alívio de tensões gerado durante a têmpera.

FIGURA 25 – MICROGRAFIA DO MATERIAL APÓS REVENIMENTO A 220°C E RESFRIAMENTO AO AR. REAGENTE: VILELLA.



FONTE: O autor (2017).

4.1.2 Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios-X

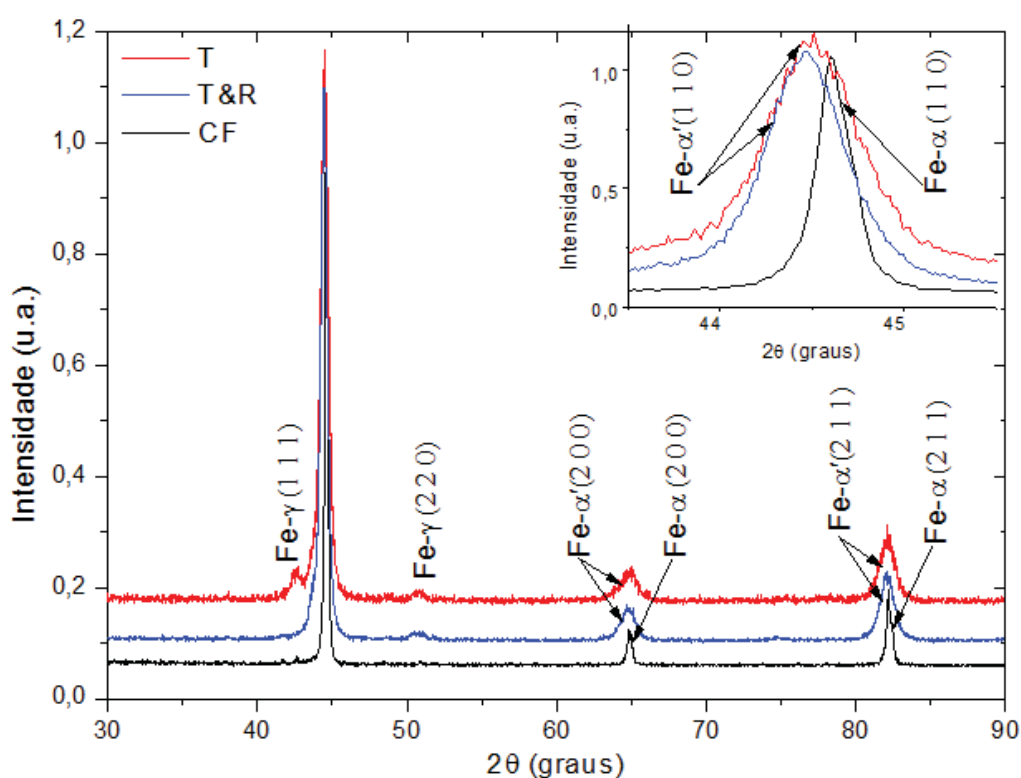
Na FIGURA 26 é apresentado o comparativo entre os padrões de DRX das amostras recozida (estado de fornecimento), temperada, e temperada com posterior revenimento. Através da comparação do espectro da amostra recozida com o das amostras tratadas termicamente, verifica-se que o pico da fase α - Fe (ferrita) sofreu um aumento de largura e deslocamento para ângulos menores, o que constitui um indicativo da formação da fase α' (martensita). Verifica-se também, no espectro da condição temperada, a ocorrência de picos de baixa intensidade, correspondentes à fase austenita retida. A presença desta fase se justifica em função da dissolução de

carbonetos elevar o teor de carbono em solução sólida, o que provoca a redução das temperaturas M_s e M_f , aumentando a quantidade de austenita retida no aço, como também em função do maior teor de elementos de liga que também atuam no sentido de reduzir as temperaturas M_s e M_f (THELNING, 1984). A ausência do pico de austenita retida no ângulo $42,51^\circ$ e sua redução no ângulo de $50,86^\circ$ após revenimento indica sua redução através da transformação para o carboneto tipo cementita. O revenimento é composto de quatro estágios, segundo as temperaturas envolvidas (conforme reportado por Mola e De Cooman (2013), assim como em aços ao carbono, estes estágios também são apresentados pelo aço AISI 420). De acordo com Porter e Easterling (1992), o primeiro estágio é caracterizado pela segregação de átomos de carbono nos interstícios octaédricos para os contornos de grão e discordâncias na martensita¹⁰, em temperaturas até 100°C , seguido pela formação dos carbonetos de transição η (Fe_2C) e ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$). Entre as temperaturas de 200 a 350°C , durante o segundo estágio, a austenita retida se decompõe em ferrita e cementita, para a formação da bainita. Esta etapa porém pode não ocorrer, quando o nariz da curva da formação da bainita está demasiadamente deslocado para a direita, o que ocorre em aços contendo mais de 5% de Cr (JATCZAK, 1980), assim como nos aços inoxidáveis. Segundo Rehan et al. (2017), a decomposição da austenita retida em carbonetos e ferrita (formados nesta ordem) durante o revenimento reduz seu teor de carbono, desestabilizando-a, de modo que a temperatura M_s se eleva, propiciando deste modo a transformação da austenita retida em martensita durante o resfriamento. Os estudos de Kumar et al. (2012) para o AISI 420 corroboram com o relatado por Rehan et al. (2017), porém os autores reportam especificamente tal efeito quando na formação de carbonetos de liga (os quais se formariam apenas no quarto estágio do revenimento, a temperaturas bastante superiores à utilizada neste trabalho). Considerando que nenhum estudo tratando do AISI 420 encontrado na literatura (ABBASI-KHAZAEI; MOLLAHMADI, 2017; KUMAR, 2012; MOLA; DE COOMAN, 2013) menciona a formação de martensita após revenimento a temperaturas semelhantes à estudada e com resfriamento ao ar, para uma verificação mais precisa de uma possível formação da fase martensita durante a temperatura de revenimento aplicada, maiores estudos considerando a variação percentual de cada fase deveriam

¹⁰ Esta etapa pode ser encontrada na literatura como não sendo parte do primeiro estágio, mas como o estágio zero do revenimento, sendo apenas a formação dos carbonetos de transição neste caso considerada o primeiro estágio.

ser realizados. O terceiro estágio é caracterizado pela dissolução gradual dos carbonetos de transição e precipitação de cementita (MOLA, DE COOMAN; 2013). O terceiro estágio, segundo Jatczak (1980) ocorre entre 200 e 500 °C. A temperatura de revenimento utilizada neste trabalho foi de 220 °C, supõe-se, desta forma, que o material tenha alcançado o início do terceiro estágio (não tendo existido para o mesmo o segundo estágio, em função do significativo teor de cromo do aço AISI 420). A formação de carbonetos de transição reduz o teor de carbono na matriz martensítica (THELNING, 1984), o que dá início à perda da tetragonalidade da martensita, podendo culminar na completa transformação $\alpha' \rightarrow \alpha$, conforme aumenta a temperatura de revenimento. Esta afirmação está de acordo com o observado por Mola e De Cooman (2013) para o aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, uma vez que, os autores observaram que entre 110 °C e 260 °C, uma faixa de temperatura aproximada à de formação dos carbonetos de transição, ocorre a perda da tetragonalidade da estrutura martensítica.

FIGURA 26 – COMPARATIVO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA O MATERIAL NAS CONDIÇÕES COMO FORNECIDO (CF), TEMPERADO (T) E TEMPERADO E REVENIDO (T&R).



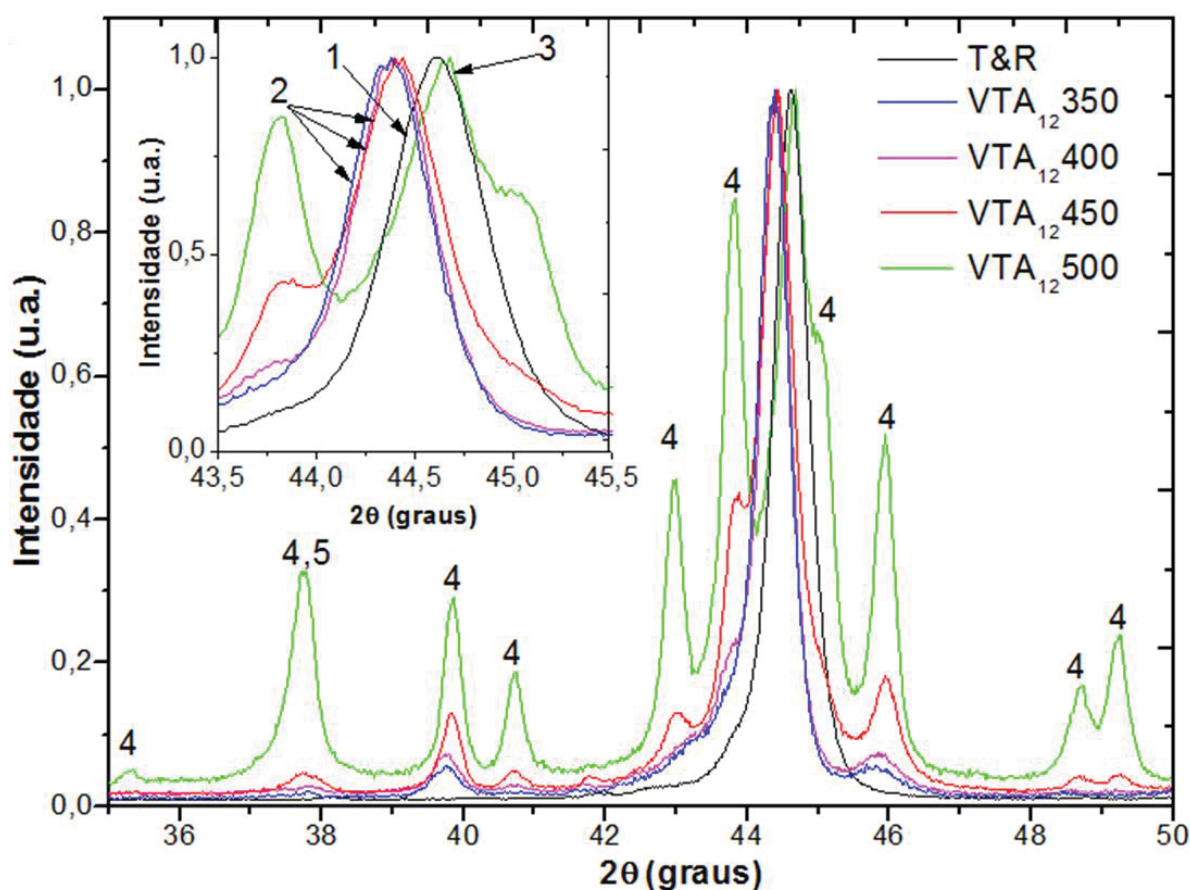
FONTE: O autor (2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

4.2.1 Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios-X

O padrão de difração de raios-X demonstrou uma expansão no parâmetro de rede da fase martensita, através do deslocamento do pico $44,55^\circ$ para ângulos 2θ menores. A condição que demonstrou maior expansão do parâmetro de rede foi a VTA₁₂350, seguida pela VTA₁₂400 e VTA₁₂450 (FIGURA 27).

FIGURA 27 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMOQUIMICAMENTE 1: α' , 2: α'_c , 3: Fe- α , 4: Fe₃C, 5: Cr₂₃C₆.



FONTE: O autor (2017).

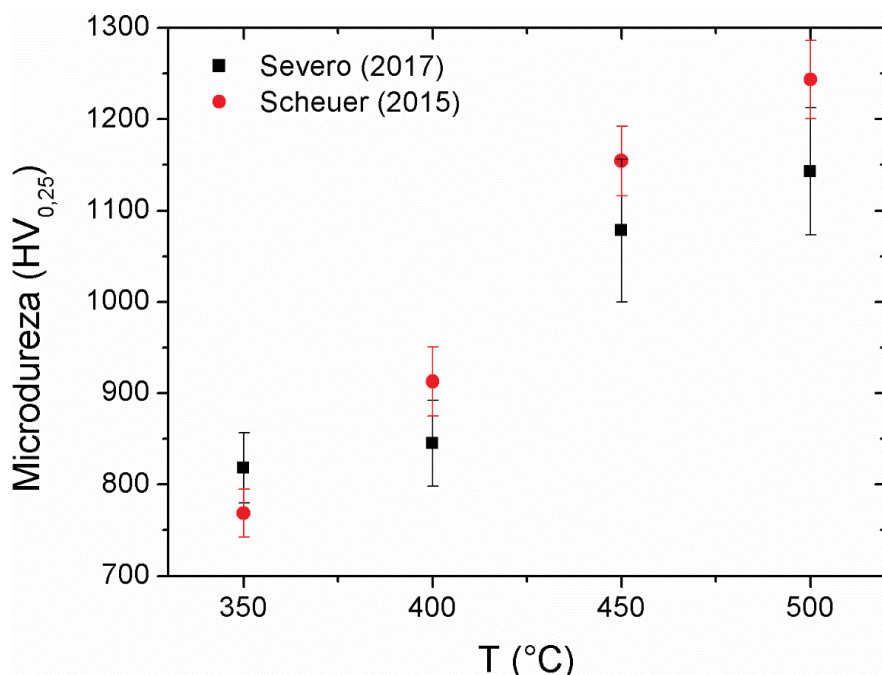
Os picos correspondentes à fase cementita se intensificam com o aumento da temperatura. Em função disso, obtém-se uma expansão menos significativa do parâmetro de rede da martensita, o que justifica a maior expansão da martensita para a condição VTA₁₂350. A expansão do parâmetro de rede observada nas amostras

tratadas em temperaturas inferiores a 450 °C não foi observada para as amostras da série VTA₁₂₅₀₀. Ao invés disto, o pico de 44,55° correspondente à fase martensita, foi deslocado para a direita, evidenciando a formação da fase ferrita. Esta é também a única condição onde é possível visualizar a presença do pico corresponde ao ângulo 37,77°, o qual pode constituir tanto à fase Fe₃C, quanto à fase Cr₂₃C₆. Segundo Scheuer (2015), a formação dos carbonetos de cromo é favorecida pela temperatura de tratamento mais elevada, sendo que a sua intensa precipitação leva à retirada dos átomos de carbono em solução sólida, promovendo a decomposição da fase α'_C e formação das fases α -Fe, M₇C₃ e Cr₂₃C₆.

4.2.2 Caracterização da dureza

Os resultados das medidas de microdureza realizadas na superfície das amostras cementadas durante 12 h em temperaturas entre 350 a 500 °C são apresentados na FIGURA 28 (em preto). Verifica-se valores de dureza da ordem de $818,5 \pm 38$, $845,3 \pm 47$, 1078 ± 78 e 1133 ± 69 HV_{0,25} para as amostras tratadas a 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. Confrontando-se os valores aqui obtidos com aqueles relatados por Scheuer (2015) (em vermelho), na FIGURA 28, verifica-se que estes encontram-se em consonância, apresentando uma variação de no máximo 10,3%, a partir da média. Conforme justificado por Scheuer (2015), o acréscimo da dureza com o aumento da temperatura de tratamento se deve ao incremento do teor de carbono em solução sólida na martensita, e ao aumento na quantidade de precipitados de Fe₃C.

FIGURA 28 – EVOLUÇÃO DA DUREZA DA SUPERFÍCIE CEMENTADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO. EM PRETO OS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO E EM VERMELHO OS VALORES OBTIDOS POR SCHEUER (2015).



FONTE: O autor (2017).

4.3 ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO

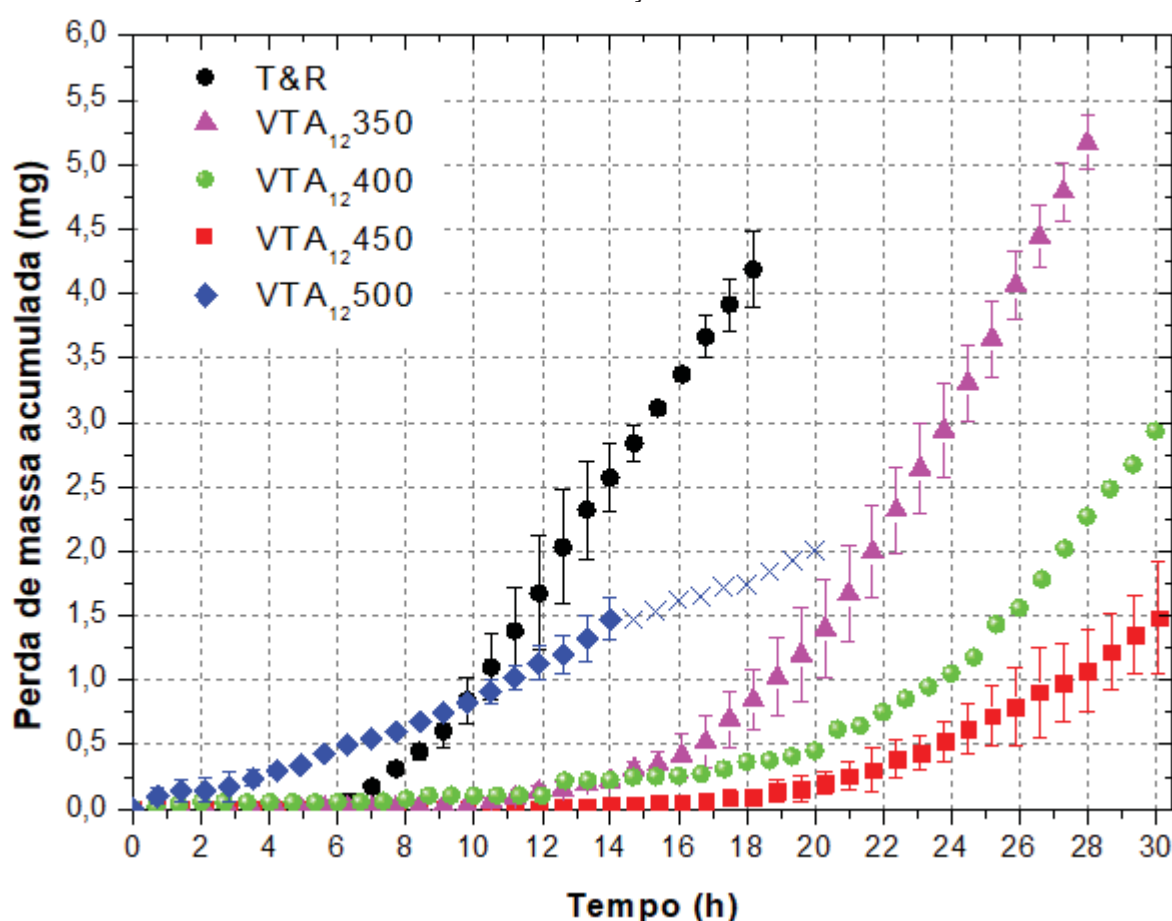
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir da realização dos ensaios de erosão por cavitação, sendo estes descritos em termos da modificação superficial e da perda de massa causada pelo desgaste ocorrido na superfície cavitada. A análise da resistência à erosão por cavitação será aqui discutida em função das características microestruturais (aqui retratadas pelas fases metalúrgicas que compõem a superfície tratada) e das propriedades mecânicas (aqui retratadas pela sua dureza).

No entanto, deve ser ressaltado que não compõe os objetivos deste trabalho a realização da caracterização microestrutural das amostras cementadas, uma vez que, estas já foram determinadas por Scheuer (2015) para o mesmo material base e mesmas condições de tratamento aqui adotadas. Considerando-se que os fundamentos metalúrgicos que regem as características das camadas tratadas são os mesmos, para suportar as discussões aqui realizadas, em determinados momentos do texto se fará menção aos resultados de Scheuer (2015). Deste modo, os resultados do referido autor mencionados nesta seção, são apresentados no Anexo 1.

4.3.1 Período de incubação e período de incubação nominal

A FIGURA 29 apresenta o resultado da evolução da perda de massa em função do tempo de ensaio para as diferentes condições aqui estudadas. As curvas apresentadas na FIGURA 29 possibilitam visualizar o comportamento à erosão por cavitação até o estágio de taxa máxima para cada condição estudada. As distintas medidas de tempo de exposição ao ensaio de erosão por cavitação para alcançar este estágio configuram as distintas resistências à erosão por cavitação apresentadas, de modo que o período de duração dos ensaios foi distinto para cada uma das condições, conforme anteriormente definido no item 3.7.

FIGURA 29 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA vs. TEMPO DE ENSAIO PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS.



* A continuação da curva representando a condição VTA₁₂500 através do símbolo x denota a extensão a 20 h de ensaio para uma das amostras.

FONTE: O autor (2017).

Na literatura pode-se observar que a extensão do período de incubação pode ser entendida como uma medida da resistência à erosão por cavitação do material, uma vez que, neste período não ocorre a perda de massa ou esta é negligenciável. Porém, muitas vezes é encontrada na literatura a apresentação do período de incubação nominal. Duas possíveis explicações para este fato são a dificuldade de se determinar com precisão o período de incubação (de acordo com a própria norma ASTM G32-10, não existe medida exata de sua duração) e, conforme pode ser observado na FIGURA 15, uma vez alcançado o período de incubação, quanto mais prolongado o tempo para o material adentrar o período de máxima aceleração (ou quanto mais suave a inclinação da curva durante o período de aceleração), menor o acúmulo da perda de massa superficial durante um mesmo período de tempo.

Segundo Heathcock, Protheroe e Ball (1982), ao considerar-se materiais pertencentes a um mesmo grupo e composição química semelhante, a resistência à erosão é função da dureza. Deste modo, em se tratando de aços martensíticos temperados, temperados com revenimento e tratados termoquimicamente, a resistência à erosão por cavitação será dependente da dureza do material após tratamento. Considerando-se o aumento do endurecimento superficial com o acréscimo da temperatura do tratamento termoquímico de cementação, conforme apresentado anteriormente (FIGURA 28), é possível verificar (FIGURA 29) que, com exceção da condição VTA₁₂₅₀₀, o período de incubação aumenta com o acréscimo da temperatura de tratamento (e, conseqüentemente, com a dureza). O comportamento distinto apresentado pela condição VTA₁₂₅₀₀ (elucidado pela acelerada perda de massa nos períodos iniciais do ensaio) está relacionado à estrutura cristalina apresentada pela *outlayer* obtida nesta condição. Conforme reportado por Scheuer (2015) e previamente apresentado na FIGURA 27, para esta condição, a intensa precipitação de carbonetos de cromo e ferro promoveu a decomposição da martensita expandida pelo carbono em ferrita ($\alpha'_C \rightarrow \alpha + \text{carbonetos}$). Conforme mostrado por Espitia et al. (2013) a intensa precipitação de partículas de segundas fases é prejudicial à resistência à cavitação dos aços inoxidáveis martensíticos tratados termoquimicamente por plasma, pois estas promovem o desprendimento de grão inteiros devido ao impacto das ondas de choque sobre a superfície, acarretando a redução do período de incubação. Para o caso aqui tratado, acredita-se que a matriz ferrítica mais dúctil não tenha resistência suficiente para suportar as elevadas solicitações geradas pelas ondas de choque, vindo a sofrer

desgaste a uma taxa mais acelerada no início do ensaio. Da mesma forma, supõe-se que os carbonetos presentes nesta região são removidos da superfície do material ficando em suspensão na água destilada, potencializando o processo de desgaste erosivo.

Observa-se que a condição VTA₁₂400 apresentou uma perda de massa acumulada de 0,25 mg um tempo similar ao das amostras da condição VTA₁₂350. Porém, com a evolução do ensaio, verifica-se um estágio de aceleração consideravelmente maior para a primeira condição. Além disso, a amostra tratada a 400 °C alcançou valores inferiores de PMA aos observados para condição VTA₁₂350, confirmando que a resistência à erosão por cavitação aumenta com o acréscimo da dureza. Deve-se ter em mente que o aumento de dureza aqui verificado é decorrente de uma maior quantidade de carbono difundida para o interior da amostra, resultando em perfis de dureza mais profundos, à medida que a temperatura de tratamento é aumentada, o que está de acordo com processos termicamente ativados (ou difusionais), sendo o caso da cementação por plasma (conforme Scheuer 2015). No entanto, é conveniente lembrar, conforme reportado por Plesset e Ellis (1995), que o dano causado em função da cavitação representa a interação de um conjunto de propriedades do sólido, de modo que a avaliação de qualquer propriedade individualmente poderia ser inadequada. A TABELA 5 apresenta os valores obtidos de período de incubação, período de incubação nominal e taxa de erosão máxima obtidos a partir das curvas de perda de massa acumulada vs. tempo de ensaio (FIGURA 29).

TABELA 5 – PERÍODO DE INCUBAÇÃO, PERÍODO DE INCUBAÇÃO NOMINAL E TAXA DE EROSÃO MÁXIMA.

Condição	Período de incubação (h)	Período de incubação nominal (h)	Taxa de erosão máxima (mg/h)
T&R	6,3	7,8	0,40
VTA ₁₂ 350	11,2	17,8	0,50
VTA ₁₂ 400	12	21,4	0,34
VTA ₁₂ 450	18,9	22,6*	0,20*
VTA ₁₂ 500	-	-	0,13**

FONTE: O autor (2017).

*A condição VTA₁₂450 necessitaria maior exposição ao ensaio para uma determinação mais precisa do período de taxa máxima (e possivelmente do período de incubação nominal), uma vez que, este período não pode ser claramente identificado na curva perda de massa acumulada vs. tempo de ensaio

(FIGURA 29). Logo, o valor estipulado corresponde à taxa de erosão relacionada aos últimos pontos de medição.

******De acordo com o formato da curva, a amostra na condição VTA₁₂500 ao alcançar 20h de ensaio, FIGURA 29, teria alcançado o estágio terminal. Isto, porém, não está de acordo com as imagens obtidas por MEV. Esta taxa de desgaste não representa uma máxima taxa de erosão real.

Adicionalmente, de acordo com Richman e Mcnaughton (1990^b), o coeficiente de resistência a fadiga é o fator predominante sobre a resistência à erosão por cavitação, considerando-se os parâmetros período de incubação e as taxas de remoção do material, como meio de avaliação. Casagrande, Cammarota e Micele (2011) estudaram um modelo matemático em diferentes ligas de aço, o qual estimava, em uma relação linear, o limite de resistência à fadiga¹¹ como uma função da dureza do material (medida em Vickers). Os autores encontraram valores compatíveis com os obtidos experimentalmente, também para aços de alta resistência, ou de elevada dureza¹². Considerando-se a relação erosão por cavitação e fadiga argumentada por Richman e Mcnaughton (1990^b) e os resultados correlacionando fadiga e dureza obtidos por Casagrande, Cammarota e Micele (2011), supõe-se que o acréscimo nos períodos de incubação, período de incubação nominal (amostras tratadas às temperaturas 350 - 450°C) e redução da máxima taxa de erosão (amostras tratadas às temperaturas 400 - 500°C) está relacionado ao acréscimo de dureza obtido com o tratamento de cementação, bem como aos maiores perfis de dureza possíveis à medida que a temperatura de tratamento aumenta (ver anexo 1).

Em comparação à condição de referência (T&R), observa-se uma taxa de erosão máxima inferior para as amostras tratadas em temperaturas acima de 400 °C. A condição VTA₁₂350 (350 °C), por sua vez, apresentou uma taxa de erosão máxima 25% superior à (T&R). No entanto, considerando-se que esta taxa foi obtida nas últimas medições do ensaio, o qual teve uma duração significativamente superior àquela da condição T&R, acredita-se que as crateras possivelmente tenham alcançado a profundidade do substrato, o qual apresenta dureza inferior em função

¹¹ Limite de resistência à fadiga ou limite de fadiga, notação S_f . É o valor corresponde á amplitude de tensão (S_a) da curva S-N abaixo da qual o material não falha sob fadiga, mesmo após um número de ciclos muito elevado (HANDBOOK, 1996).

¹² Considerando-se que os demais modelos encontrados na literatura (PANG, et al, 2014) são válidos apenas para aços de dureza $\leq 400\text{HV}$.

do amolecido promovido pelo revenimento do núcleo do material ocorrido durante o tratamento de cementação, conforme reportado por Scheuer (2015).

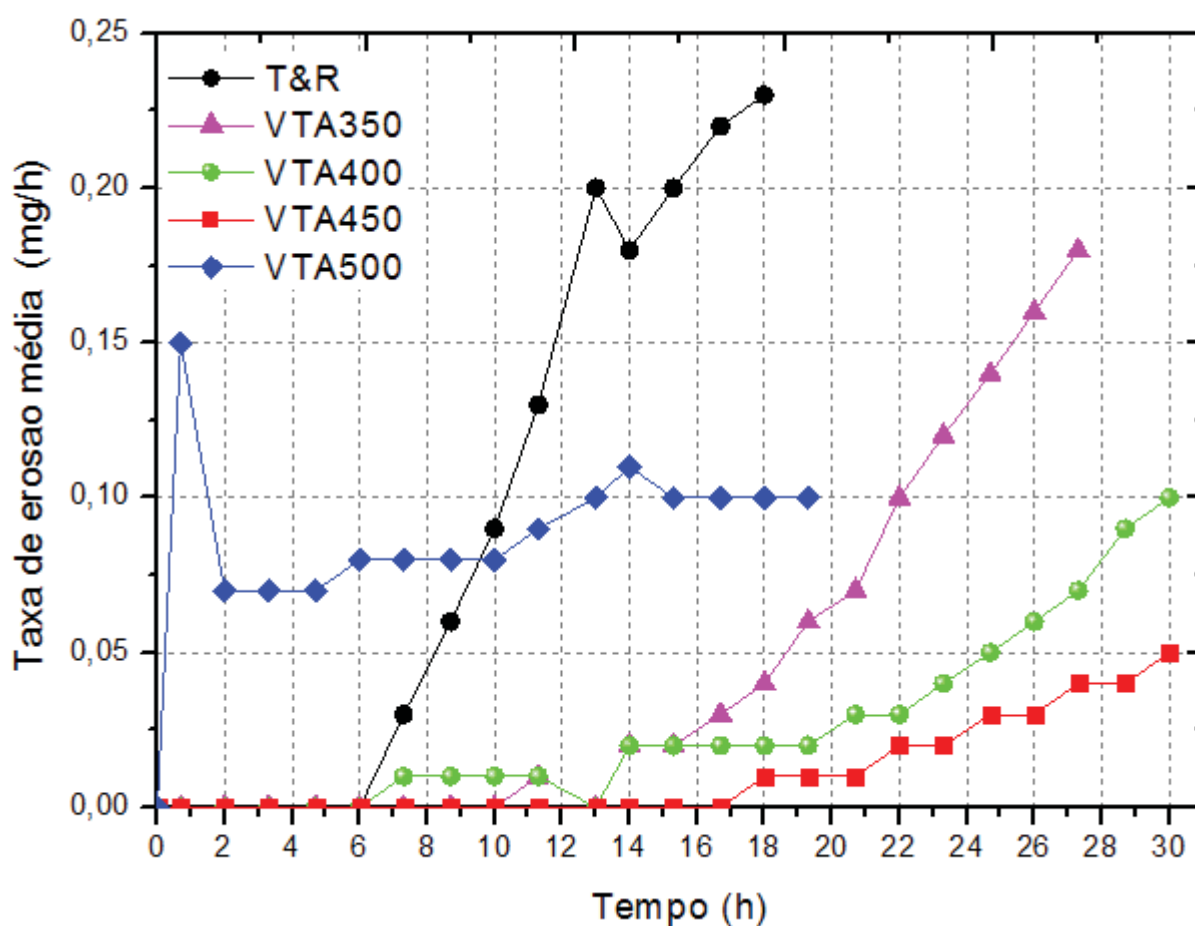
A melhor condição de tratamento de cementação no tocante ao acréscimo da resistência à cavitação é a temperatura de VTA₁₂₄₅₀ (450 °C), pois apresentou maior período de incubação nominal e menor taxa de erosão máxima (dentre as condições que apresentaram período de incubação nominal diferente de 0). Esse resultado está relacionado à presença da fase martensita expandida pelo carbono e à maior espessura da camada tratada. Segundo Stinville et al. (2010) e Raman e Jayaprakash (2007) as fases expandidas produzem tensões residuais compressivas no reticulado cristalino do material, aumentando a tenacidade da superfície tratada, acrescendo a sua resistência à degradação por carregamentos cíclicos, como ocorrido no ensaio de cavitação.

Por fim, é interessante mencionar que o aço AISI 420 na condição T&R apresentou resistência a cavitação superior ao aço ASTM A743 grade CA6NM (comumente aplicado na fabricação de turbinas do tipo Francis e Pelton (GRACIOSO, 2003)) também no estado temperado e revenido. Os dados apresentados na TABELA 5 indicam um incremento de 3,33 vezes no período de incubação, e uma redução 18,5 vezes da taxa de erosão máxima quando comparados aos resultados apresentados por Allenstein (2011), os quais são apresentados na TABELA 9, no anexo 2 deste documento. Esse resultado evidencia o potencial de aplicação do aço AISI 420 para a produção de componentes de sistemas técnicos sujeitos ao dano por cavitação, escolhendo-se o tratamento térmico adequado, sendo também importante o teor de carbono presente no aço. Esta consideração, pode ser melhor compreendida verificando-se o trabalho de Duraiselvam et al. (2006), os quais estudaram a resistência à erosão por cavitação no AISI 420 contendo 0,17% C, em peso. Os autores reportaram um aumento no período de incubação de 2 para 2,75 h no aço após tratamento térmico (austenitização a 1040 °C por 24 min e revenimento a 650 °C por 2 h, com o acréscimo da dureza de 215 (condição de fornecimento) para 270 HV_{0,2} (após tratamento térmico). A título de comparação, o período de incubação encontrado neste trabalho para a condição T&R foi de 6,3 h, para uma superfície apresentando 612 ± 13 HV_{0,3} após tratamento térmico, sendo seu teor de carbono 0,30% em peso.

4.3.2 Taxa de erosão média

Apartir da FIGURA 30, onde são apresentados os valores de taxa de erosão média, observa-se que as amostras tratadas a 500 °C apresentaram uma taxa de erosão significativa logo no início do ensaio, (desconsiderando-se o pico de 0,15 mg/h), a qual sobe lentamente durante o período de ensaio, sendo ultrapassada pelas amostras na condição de referência após cerca de 10 h de ensaio.

FIGURA 30 – TAXA DE EROÇÃO MÉDIA



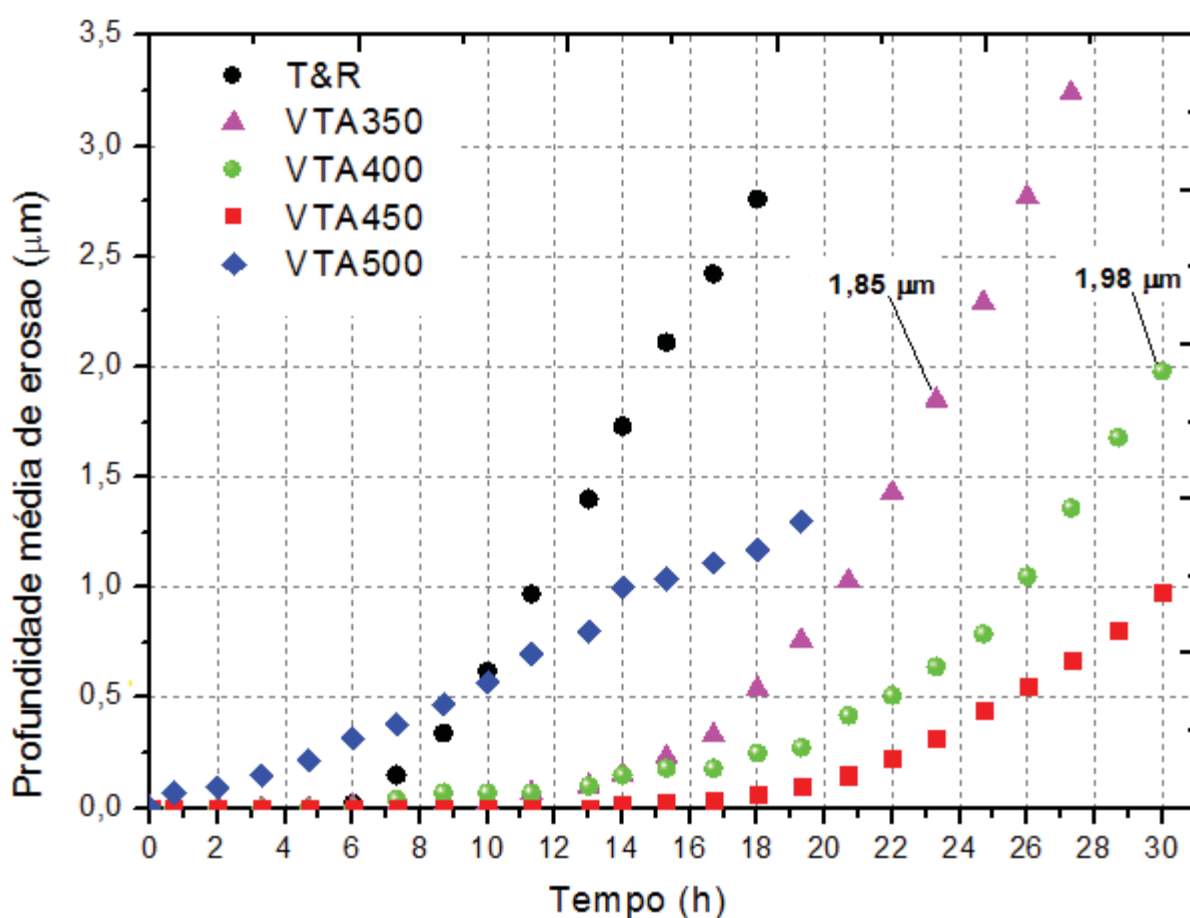
FONTE: O autor (2017).

4.3.3 Profundidade de erosão média

A evolução da profundidade média de erosão em função do tempo de ensaio é mostrada na FIGURA 31, sendo que os dados apresentados, da mesma forma que todos aqueles confrontados anteriormente, confirmam a maior resistência a cavitação para a condição VTA₁₂450. Através da análise destes valores é possível verificar que

a profundidade do dano para a amostra tratada a 350 °C após transcorridas 23,3 h de ensaio, é da ordem de grandeza da espessura da camada externa (cerca de 1,8 μm , conforme anexo 1). A curva de perda de massa acumulada vs. tempo de ensaio (FIGURA 29) para a amostra cementada a 350 °C não demonstra nenhuma alteração na sua inclinação após transcorridas as 23,3 h de ensaio, não havendo indícios de que há alteração na resistência ao desgaste por cavitação entre a camada externa e a camada de difusão. Após 30 h de ensaio a amostra tratada a 400 °C pode também ter alcançado a espessura da camada externa (em torno de 2,2 μm). Para as amostras tratadas a 450 e 500 °C, por outro lado, a profundidade do dano causado pela cavitação não excedeu a espessura da camada externa (as considerações a respeito da espessura da camada externa são baseadas nos resultados de Scheuer (2015), o quais podem ser visualizados na TABELA 7, do anexo 1).

FIGURA 31 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROÇÃO



FONTE: O autor (2017).

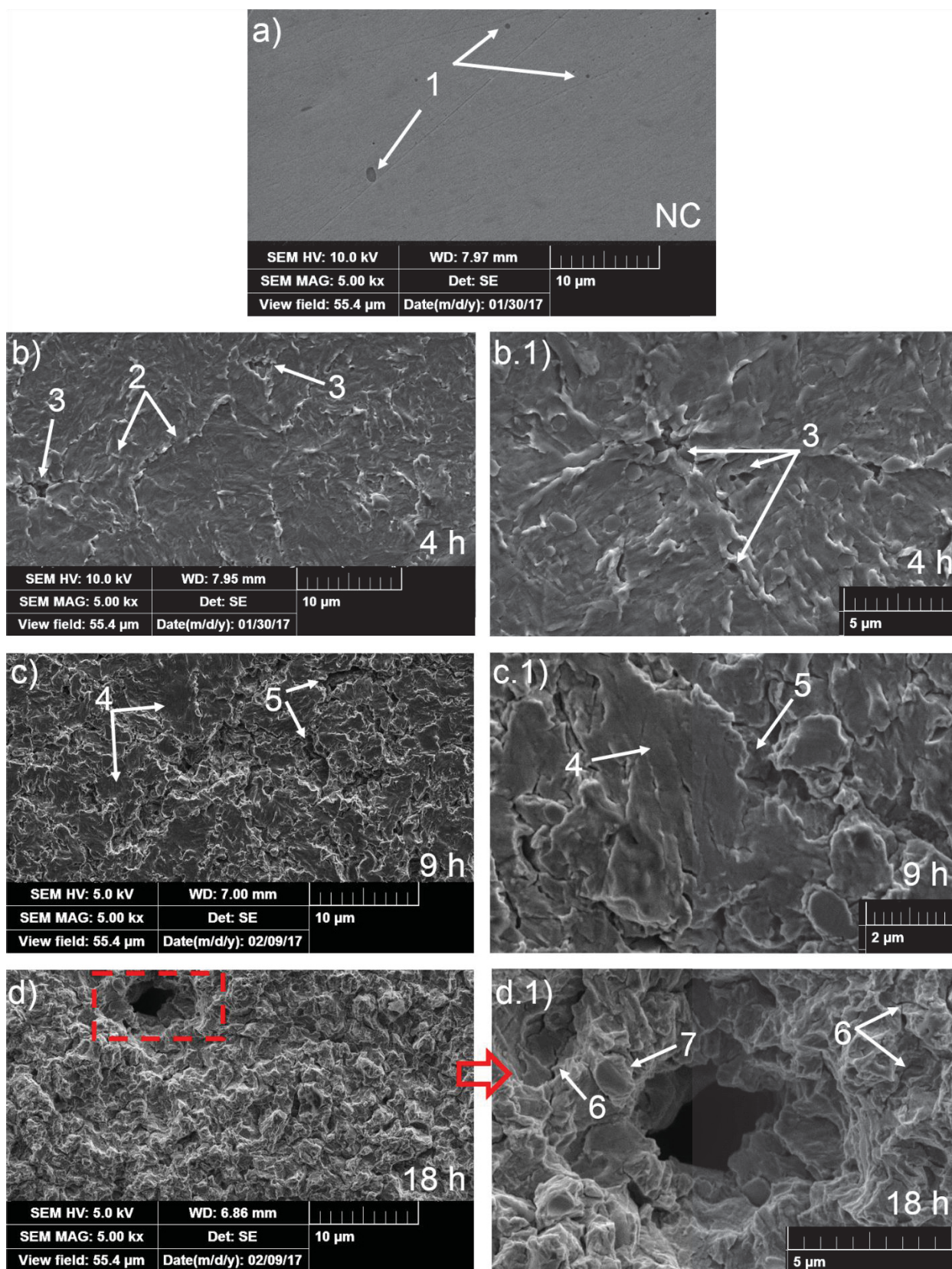
4.3.4 Modificação da superfície durante o ensaio

4.3.4.1 Condição T&R

Na FIGURA 32(a) é possível visualizar as falhas pré-existentes na superfície do material na condição de referência. As cavidades de distintos tamanhos (1), podem estar relacionadas ao arrancamento de material durante as operações de preparo (lixamento e polimento) da amostra. Na FIGURA 32(b), é indicado o aspecto da superfície da amostra T&R após 4h de ensaio e dentro do período de incubação. É possível verificar que o aspecto uniforme da superfície antes da iniciação do dano por cavitação (FIGURA 32a) dá lugar à uma superfície rugosa, com diversos relevos (2) no interior e, principalmente, nos contornos dos grãos. Essa alteração na aparência da superfície indica que o material encontra-se submetido à deformação plástica, característica típica do período de incubação (ESPITIA et al., 2013). Um efeito similar, porém mais pronunciado que o observado neste trabalho, em função a dureza superior apresentada pelo aço aqui estudado, foi reportado por Espita et al. (2015) no aço inoxidável martensítico AISI 410, submetido ao ensaio de erosão por cavitação. Os autores observaram o delineamento dos contornos de grão da fase mãe austenítica, segundo os autores, causado pelo fluxo de material durante a deformação plástica ocorrida. A deformação plástica produz rearranjos de ordem atômica na estrutura do material, promovendo o acréscimo na densidade de discordâncias. Visto que linhas de discordâncias não podem começar ou terminar dentro dos cristais, as novas discordâncias geradas como consequência da deformação, são criadas nas superfícies e principalmente nos contornos de grão (RÖSLER; HARDERS; BAEKER, 2007), gerando o aspecto identificado na FIGURA 32(b). Este aspecto superficial demonstra certa ductilidade do material, e evidencia a deformação elástica e a deformação plástica como sendo os principais mecanismos através dos quais a superfície não tratada termoquimicamente absorve a energia de impacto gerado pela cavitação. A habilidade apresentada pelo material em deformar-se plasticamente pode ser influência da presença de austenita retida observada nos padrões de difratometria de raios-X. De acordo com Nakagawa e Miyazak (1999), a presença de austenita retida no aço martensítico é uma maneira eficiente de melhorar sua tenacidade e ductilidade. Porém, para o caso aqui estudado, para uma análise efetiva desta influência, faz-se necessária a continuidade dos estudos aqui realizados, sendo

relevante, neste sentido, a determinação do percentual de austenita retida presente no material em análise. Por fim, identifica-se pequenas cavidades (3), ou pontos iniciais de arrancamento de material, já neste período de ensaio (4 h). Conforme sabido, os relevos produzidos pela deformação atuam como locais de nucleação de dano. Na FIGURA 32(c) é possível identificar, após 9 h de ensaio, a presença de pequenas regiões praticamente intactas (4) em contraste às grandes áreas com crateras aprofundadas (5). Estas crateras formam-se nos antigos relevos, durante a acomodação de tensões na superfície, no decorrer do período de incubação. Uma vez encruada e endurecida, a região plasticamente deformada torna-se frágil. Com a continuação do carregamento (16 h de ensaio), surgem trincas que se aprofundam no sentido do interior do material (6), cujo encontro proporciona a formação de *debris* (7) FIGURA 32(d). O modo predominante de perda de massa, portanto, é fraturamento com remoção de *debris*, em função do carregamento repetitivo.

FIGURA 32 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL PARA A CONDIÇÃO T&R.



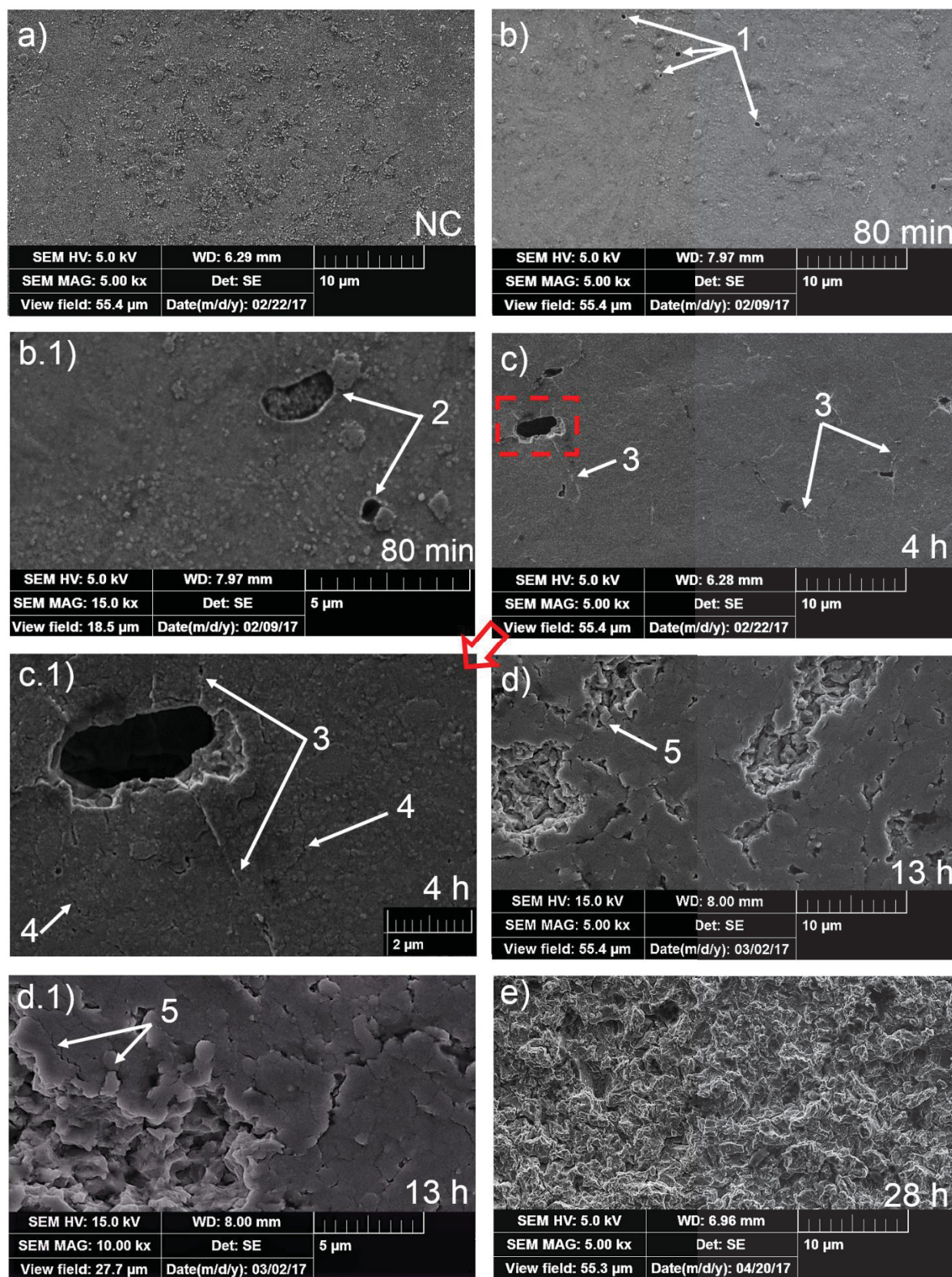
NC: superfície não cavitada; 1: falhas previamente existentes na superfície do material; 2: indícios de deformação plástica; 3: início de perda de material; 4: regiões preservadas; 5: crateras; 6: trincas e 7: formação de *debris*.

FONTE: O autor (2017).

4.3.4.2 Condição VTA₁₂₃₅₀

A topografia das amostras cementadas a 350 °C apresentou, previamente à realização do ensaio de erosão por cavitação, um aspecto caracterizado pela presença de partículas em saliência no formato de ilha (possivelmente constituindo partículas nucleadas na superfície da amostra pelo efeito do *sputtering*, e posterior redeposição), distribuídas homoganeamente pela superfície do material, FIGURA 33(a) (maiores informações podem ser encontradas no Apêndice 3). Nesta imagem, não são evidentes as falhas (cavidades) observadas na superfície da amostra de referência. Ao analisar a FIGURA 33(b), verifica-se que após transcorridos 80 min de ensaio, as saliências observadas na FIGURA 33(a) sofrem redução, ao passo que, as falhas pré-existentes na superfície do material (análogas àquelas demonstradas na FIGURA 32(a) para a condição T&R) começam a tornar-se evidentes (1). Estas possivelmente foram ocultadas pelas partículas redepositadas sobre a superfície da amostra, ficando novamente evidentes após a remoção destas pelo mecanismo de cavitação (2). Após transcorridos 4 h de ensaio, é possível verificar a geração de uma superfície com aspecto bastante uniforme com algumas cavidades de tamanho irregular (FIGURA 33c) (contrastando com o aspecto rugoso da condição inicial (FIGURA 33a) em cujas periferias há início de formação de micro trincas radiais (3) e início de destacamento de material. Estas se propagam em pequenas extensões da superfície do material, conforme pode visualizado na FIGURA 33(c). Pode-se verificar, na FIGURA 33(c), que as primeiras perdas de material são devido ao fraturamento com remoção de *debris* na periferia destes defeitos. As trincas radiais, assim como as regiões ao entorno dos defeitos pré-existentes constituem pontos concentradores da erosão. Na FIGURA 33(c.1) é possível visualizar a ocorrência de micro-trincas (4), geradas na superfície anteriormente intacta.

Após 13 h de ensaio (FIGURA 33d), finalizado o período de incubação, o material parece ter alcançado seu limite de resistência ao carregamento aplicado, demonstrando trincas que se expandem em extensão e profundidade através das fraturas resultantes da remoção de *debris* (5), as quais preferencialmente ocorrem nas linhas delineadas pelas micro-trincas, agora com dimensões acentuadas (5). Deste modo, a evolução da perda de massa se dá por fraturamento com destacamento de *debris* em função do carregamento cíclico. Na FIGURA 33(d) é possível verificar o aspecto da superfície erodida, após transcorridas 28 h de ensaio.

FIGURA 33 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA₁₂₃₅₀.

NC: superfície não cavitada; 1: falhas superficiais previamente existentes no material; 2: remoção das saliências; 3: trincas radiais; 4: micro-trincas e 5: fraturamento com remoção de *debris*.

FONTE: O autor.

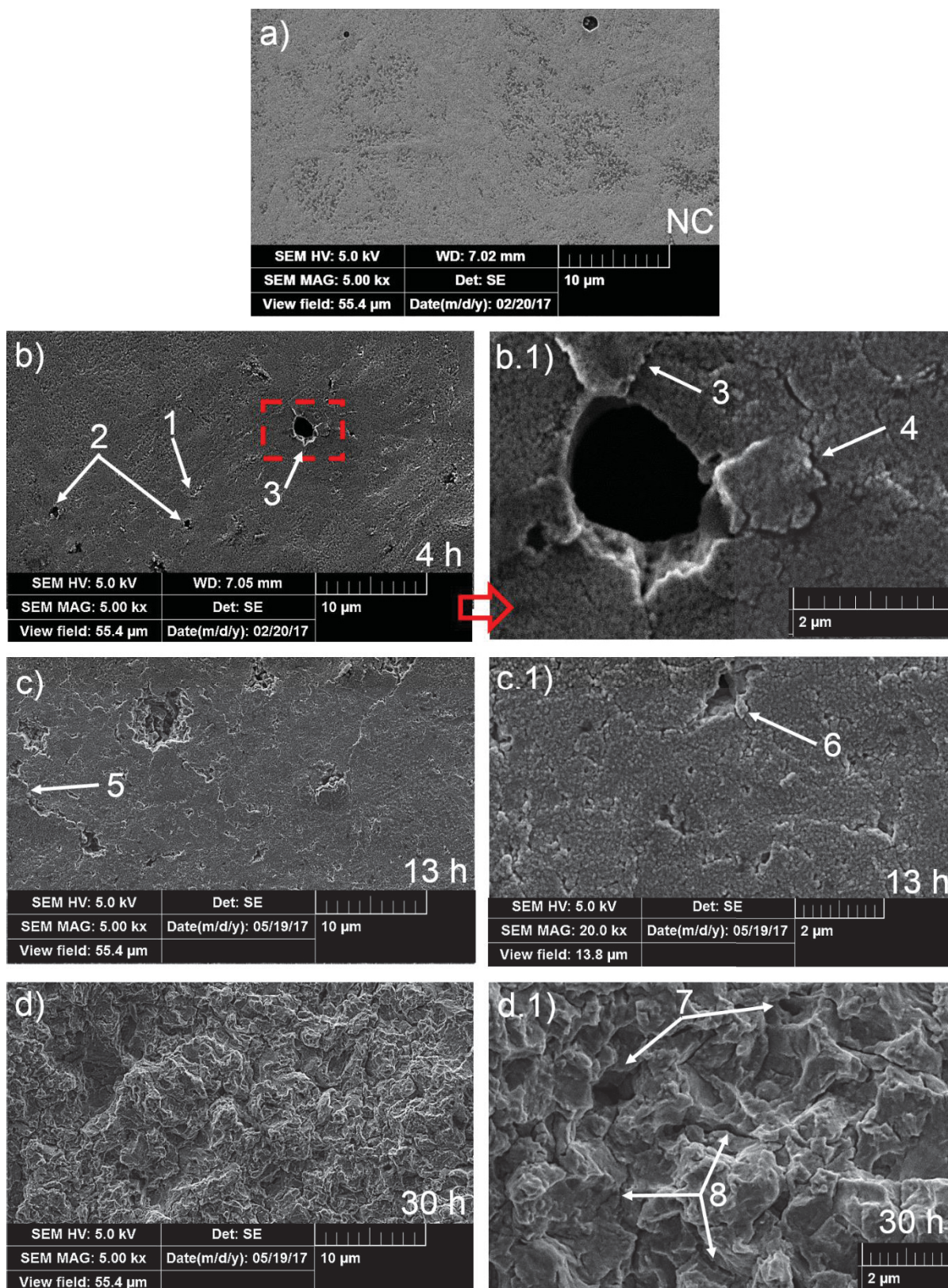
4.3.4.3 Condição VTA₁₂400

Na FIGURA 34 é apresentada a evolução do dano superficial por cavitação em função do tempo de ensaio para a amostra tratada a 400 °C. Conforme pode ser verificado pela análise da FIGURA 34(a), o aspecto da superfície do material antes da realização do ensaio é composto por um relevo tênue. De acordo com Espitia et al. (2013), a adição do átomo intersticial deforma a microestrutura e cria um relevo na superfície do aço inoxidável. Ainda segundo os autores, a expansão do parâmetro de rede da estrutura da cristalina produz deslocamento de grãos, gerando relevos intergranulares, os quais podem atuar como locais de nucleação de dano. Porém, cabe a menção de que o relevo superficial aqui observado, não é da magnitude daqueles observados pelos autores, de modo que os grãos não são revelados, distintamente do que ocorre no trabalho de Espitia et al. (2013).

Após transcorridas 4 h de ensaio (FIGURA 34b), não verifica-se a ocorrência de deformação plástica, observando-se somente o surgimento de poucos pites (2), a origem da perda de massa ao redor de defeitos superficiais (3), e a aparição de micro trincas radiais na periferia dos defeitos pré-existent na superfície (3). Após 13 h de ensaio (FIGURA 34c), verifica-se um leve acréscimo na densidade de trincas, e o incremento nas dimensões das crateras, confirmando que a evolução da perda de massa ocorre principalmente em função do coalescimento e aprofundamento das crateras. Após transcorridas 30 h de ensaio (FIGURA 34d) é possível verificar a ocorrência de várias crateras e trincas profundas ao longo de toda a superfície cavitada.

Uma característica apresentada pela camada cementada na condição em análise, é a formação de trincas dentro das crateras. Este resultado demonstra que após o material iniciar o dano por erosão, ele está exposto ao fraturamento com remoção de *debris*, o que promove a expansão do tamanho das crateras; e ao trincamento em direção ao núcleo.

É possível verificar ainda a existência de crateras notavelmente mais profundas. Uma possível explicação para isso é que nestas regiões pode ter ocorrido a remoção de finas partículas, tais como partículas de segunda fase (cementita, neste caso), levando à uma fragilização local.

FIGURA 34 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA₁₂₄₀₀.

NC: superfície não cavitada; 1: início de erosão, 2: pites; 3: trincas radiais, 4: formação de *debris* em torno de poro; 5: trincas; 6: fraturamento de *debris*, gerando cratera, 7: crateras profundas; e 8: trincas profundas.

FONTE: O autor (2017).

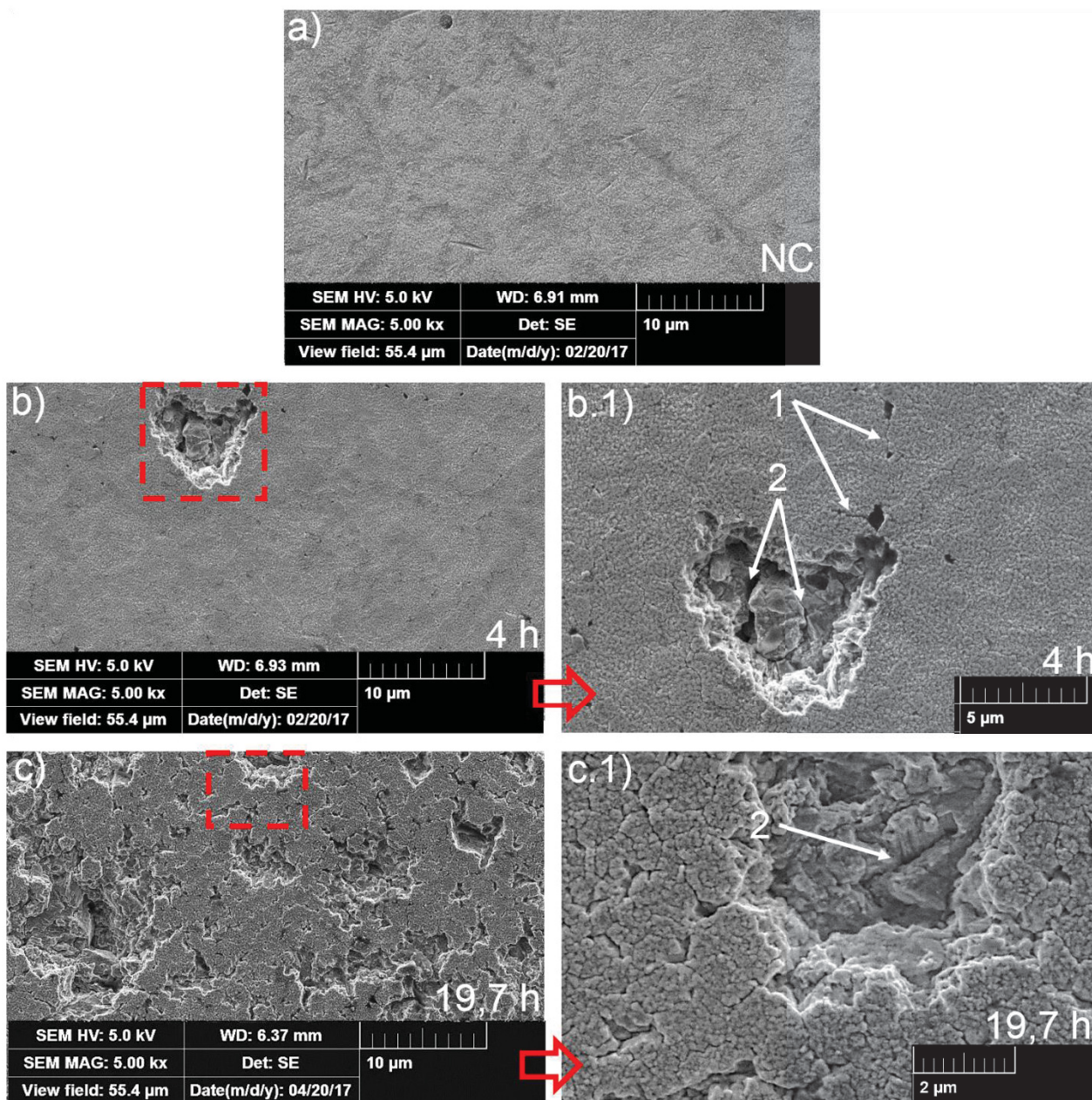
4.3.4.4 Condição VTA₁₂₄₅₀

A resistência superior à erosão por cavitação obtida na condição VTA₁₂₄₅₀ pode ser confirmada pela análise das imagens apresentadas na FIGURA 35. Após transcorridas 4h de ensaio, é possível identificar poucos locais erodidos em uma superfície preservada. Neste caso, a região apresentando erosão foi propositalmente selecionada, de modo que se possa compreender como o dano se inicia nesta superfície. Este é similar àquele evidenciado nas condições anteriores: aceleração do dano em regiões com defeitos superficiais, o que explica as crateras com dimensões amplas, contornadas por superfícies intactas (FIGURA 35b) e evolução do dano por fraturamento de debris nas suas extremidades.

4.3.4.5 Condição VTA₁₂₅₀₀

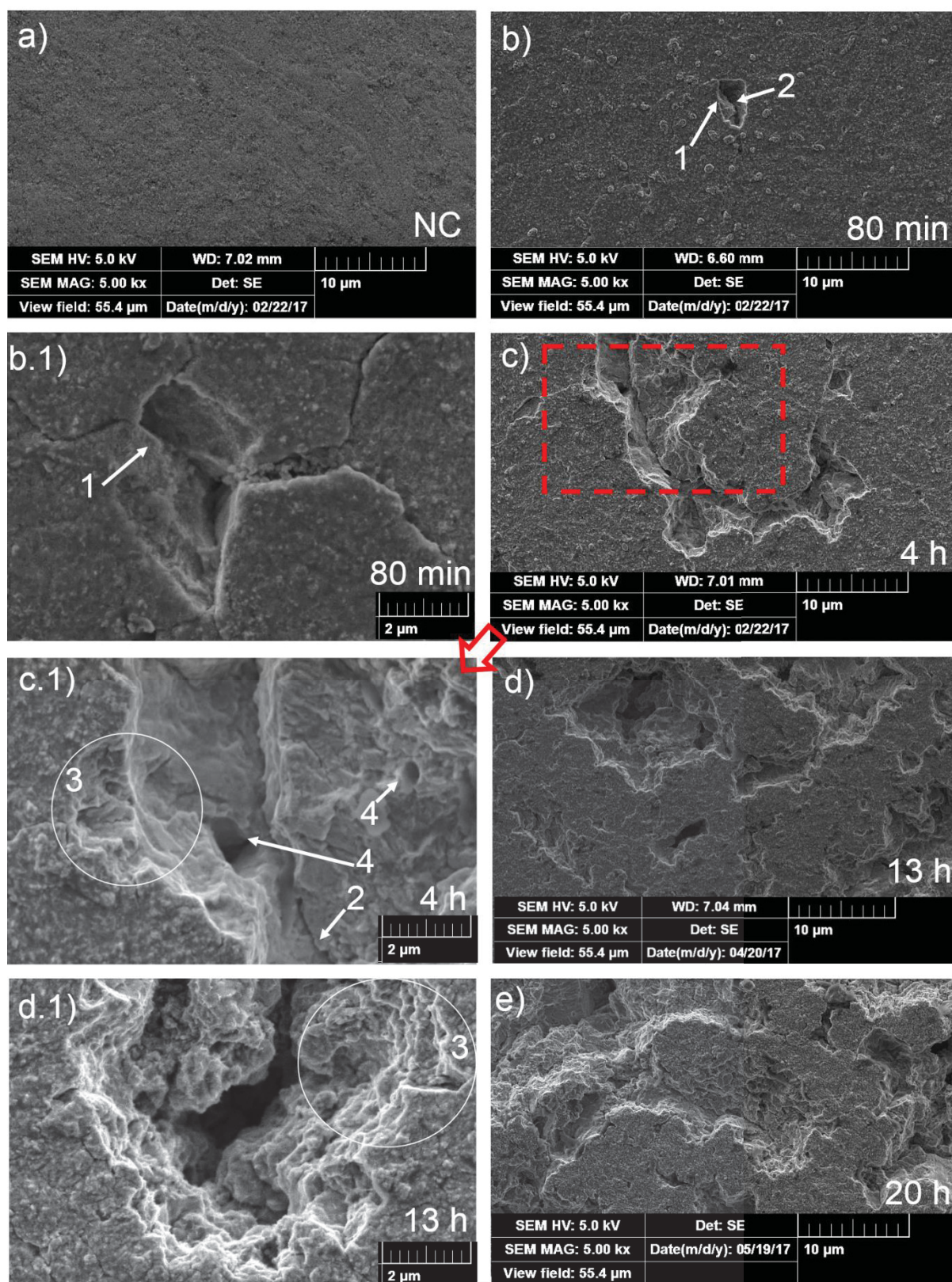
A FIGURA 36 demonstra a evolução do dano em função do tempo de ensaio para as amostras tratadas a 500 °C. Através desta, verifica-se que a superfície das amostras tratadas nesta condição apresentaram perda de massa desde os instantes iniciais do ensaio. Uma pequena perda de massa foi observada nos primeiros 80 min, seguido de uma rápida aceleração, conforme indicado na FIGURA 29. A identificação de crateras superficiais com extremidades intactas (1) e possivelmente, também as crateras observadas nas paredes erodidas (4), indicam a ocorrência de remoção de fases secundárias precipitadas (haja visto que, conforme indicado na FIGURA 26, pelos padrões de difração de raios-X, esta condição foi a que apresentou maior precipitação de carbonetos de cromo e de ferro). Podem ainda ser observadas na FIGURA 36, a ocorrência de trincas profundas (2) no interior das crateras, e a fragilização do material nas paredes das crateras (3), em função das tensões geradas na cavitação.

Por fim, tendo em conta as observações a respeito da evolução do dano superficial nas amostras cementadas, verifica-se que em nenhum momento é observada deformação plástica na superfície cavitada, o que confere à superfície cementada a ocorrência de um comportamento mais frágil que a condição de referência.

FIGURA 35 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA₁₂₄₅₀.

NC: Superfície não cavitada; 1: microtrincas unindo regiões erodidas e 2: trincas profundas no interior da cratera.

FONTE: O autor (2017).

FIGURA 36 – EVOLUÇÃO DA PERDA DE MASSA PARA A CONDIÇÃO VTA₁₂₅₀₀.

NC: Superfície não cavitada; 1: cratera superficial sem fraturamento na extremidade, 2: trincas profundas no interior de crateras; 3: fragilização do material nas paredes erodidas, 4: cratera em parede erodida.

FONTE: O Autor (2017).

4.3.5 Considerações sobre o comportamento à erosão por cavitação

Três aspectos foram considerados na investigação do comportamento à cavitação das amostras estudadas: o comportamento da superfície previamente à formação dos primeiros sítios de erosão (S.E)¹³, sendo este o modo pelo qual o material resiste à erosão por cavitação durante o período de incubação; o início da erosão; e o mecanismo pelo qual, uma vez gerados os S.E., estes evoluem para crateras, as quais crescem.

Quanto ao primeiro aspecto, mecanismo de resistência à erosão durante o período de incubação, foi demonstrado que para a amostra referência (T&R) é a deformação plástica (sendo também importante a resiliência do material). As amostras cementadas não apresentaram deformação plástica. No entanto, uma justificativa para o seu maior período de incubação, em comparação à condição de referência, será estruturada mais adiante, durante a abordagem considerando a influência das fases presentes (tópico 4.3.5.1).

No que tange o segundo aspecto (início da erosão), para a condição de T&R foi demonstrado que o início da perda de massa se dá nas regiões deformadas plasticamente (relevos). Também foi demonstrado que a deformação plástica é mais acentuada nos contornos de grão. Logo, a erosão evolui dos contornos de grão para o seu interior. Para as amostras tratadas termoquimicamente, por outro lado, não há evidências de que a perda de massa se inicie preferencialmente nos contornos de grão. Ao invés disso, observa-se a existência de crateras dispersas pela superfície do material e os primeiros danos observados são o trincamento radial às falhas pré-existentes na superfície do material, e fraturamento com remoção de *debris* ao redor destas imperfeições, constituindo locais de menor resistência aos esforços promovidos pela cavitação, o que corrobora o argumento de Rösler; Harders e Baeker (2007). Segundo os autores citados, o endurecimento superficial dos aços promovido por tratamentos mecânicos (*shot peening*) e termoquímicos (nitretação, cementação, etc), aumenta o tempo de incubação para o início da formação de trincas em amostras submetidas à carregamentos (cíclicos) sob cargas inferiores à sua

¹³ Este termo foi aqui considerado como sendo uma região onde tem início a erosão, o que nem sempre ocorre na forma de pites.

tensão de escoamento¹⁴. Isso se dá, em função da dificuldade de movimentação de discordâncias na região próxima à superfície em função dos defeitos cristalinos gerados a partir da aplicação das técnicas de engenharia de superfície supracitadas, induzindo à tensões residuais compressivas na superfície e aumentando a resistência à fadiga do material. Porém, se uma trinca se inicia em defeitos previamente existentes em sua superfície (marcas de ferramentas, poros, etc.), a sua resistência à fadiga sofre redução.

Há de se considerar em relação às superfícies tratadas termoquimicamente, que com a continuidade do carregamento cíclico, sítios de erosão são criados na superfície anteriormente intacta, além daqueles relacionados às trincas radiais iniciadas nas imperfeições previamente existentes no material. Como anteriormente citado, na superfície tratada, isto ocorre aparentemente de forma aleatória.

Considerando-se então o terceiro aspecto, sobre a evolução da perda de massa através do crescimento das crateras, são observadas duas características comuns tanto para as amostras cementadas, quanto para a condição de referência: a presença de regiões mais preservadas (principalmente nas amostras cementadas), contornadas por crateras amplas (ou em estágios avançados de erosão), o que demonstra que a erosão evolui na superfície do AISI 420 com o crescimento de crateras, uma vez dado início a um S.E.; e a existência de trincas destacadamente mais aprofundadas, algumas vezes no interior das crateras.

4.3.5.1 Influência das fases presentes (temperaturas de tratamento $\leq 450^\circ \text{C}$)

Com base nos resultados de Scheuer (2015), sabe-se que a superfície do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementada por plasma a baixa temperatura ($\leq 450^\circ \text{C}$) é composta por uma camada mais externa (*outerlayer*) constituída por α'_c e Fe_3C , e uma camada de difusão composta apenas por α'_c . Similarmente, Espitia et al. (2013) obtiveram, através da aplicação da nitretação por plasma sobre o aço inoxidável martensítico AISI 410, uma camada externa formada por uma fase dura de nitreto ϵ (Fe_{2-3}N) junto à fase α'_n , e uma camada de difusão, composta pela fase α'_n . Neste trabalho, diferentemente do observado por Espitia et al. (2013), que

¹⁴ Segundo os autores, a formação de trincas em materiais sob cargas abaixo de sua tensão de escoamento é o primeiro estágio da falha por fadiga. Logo, aumentando-se o tempo para a ocorrência deste estágio, aumenta-se a resistência à fadiga do material.

verificou um comportamento frágil da camada mais externa do material nitretado, sendo esta destacada durante os primeiros momentos de ensaio (de modo que o material tratado apresentou um período de incubação somente após sua completa remoção), observou-se aqui a existência de regiões expostas ao ensaio que mantiveram-se preservadas, em contraste às regiões em estágios avançados de erosão (bem como a extensão do período de incubação para as condições VTA₁₂350, VTA₁₂400 e VTA₁₂450). Tal fato demonstra que a superfície tratada neste estudo, após criado um S.E., possui o mesmo mecanismo de evolução de perda de massa que a condição de referência. Ou seja, para estas condições, aparentemente, não há a remoção preferencial da *outerlayer* como observado por Espitia et al. (2013), mas a erosão se dá gradualmente, a partir dos S.E. Este padrão pode ser justificado pelo gradiente suave de dureza da superfície em direção ao núcleo na amostra cementada, conforme observado por Scheuer (2015), a partir dos perfis de dureza obtidos pelo referido autor.

Ao considerar-se os diversos trabalhos abordando o tema cavitação existentes na literatura especializada, é possível perceber que a resistência à erosão por cavitação de um material está vinculada à quantidade de energia que este consegue absorver e transformar sem sofrer colapso, o que pode ocorrer de diversas formas. Cada material possui propriedades intrínsecas que lhe auxiliam nesta absorção de energia. Deste modo, o desempenho à erosão por cavitação dos materiais não está vinculado a uma propriedade específica, mas à maior quantidade de energia que suas propriedades como um todo lhe propiciam absorver e transformar quando exposto à cavitação.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho, a aplicação do tratamento de cementação por plasma em condições de baixa temperatura corresponde a um método eficiente para promover o aumento da resistência à erosão por cavitação do material aqui empregado. O mecanismo de início de falha para as amostras cementadas foi diferente do apresentado para a condição de referência, de modo que o mecanismo pelo qual a superfície tratada se comporta frente à cavitação durante o período de incubação é distinto daquele pelo qual a condição T&R se comporta. Pode-se inferir que este mecanismo permite ao material suportar o carregamento cíclico sem entrar em colapso por um tempo mais longo.

Em uma tentativa de melhor estimar quantitativamente os mecanismos da erosão por cavitação, Hattori e Nakao (2001^b) realizaram um estudo com foco nas

partículas erodidas do aço S15CO submetido ao ensaio de cavitação. Os autores concluíram que a fratura por impacto¹⁵ é o fator preponderante para a erosão no estágio de incubação e nos estágios iniciais (supõe-se que os autores aqui se referem aos momentos anteriores aos estágios de aceleração e de máxima taxa de erosão, para os materiais que não apresentam período de incubação), e que nos estágios de aceleração e máxima taxa de erosão, a fratura por fadiga ocorre concomitantemente.

Por fim, para a evolução da perda de massa, dois mecanismos são importantes: a taxa de formação dos S.E. na superfície, e a resistência do material ao crescimento destes (formação e crescimento de crateras, através do aprofundamento e amplificação destas na superfície). Neste sentido, é desejável uma menor taxa de formação de S.E e um retardo no seu crescimento, estendendo deste modo o período de incubação.

Assim, durante o período de incubação das amostras cementadas a baixa temperatura ($\leq 450^\circ \text{C}$), para as quais não verificou-se a ocorrência de deformação na superfície cavitada, tem importância a resistência à fratura por impacto, conforme definido por Hattori; Nakao (2001^b), bem como a capacidade em deformar-se e recuperar-se elasticamente. Além disto, a criação dos S.E. envolveria a ruptura da *outerlayer*. Neste sentido, uma *outerlayer* mais espessa (considerando-se a *outerlayer* produzida por condições de tratamento a baixa temperatura) poderia contribuir à resistência da superfície em criar S.E.'s. De acordo com os resultados obtidos por Scheuer (2015), o aumento da temperatura de tratamento leva a um acréscimo na capacidade da superfície modificada acomodar as deformações sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento (TABELA 8, no Anexo 1), além de um acréscimo na espessura da *outerlayer* (TABELA 7, no Anexo 1).

Além disto, ao se considerar a maior resistência à erosão por cavitação apresentada pelas amostras tratadas em relação à amostra de referência, foi demonstrado que o principal mecanismo de perda de massa (para todas as condições) é o fraturamento com remoção de *debris*. É importante lembrar que a difusão dos átomos de carbono para o interior da matriz martensítica, como resultado da aplicação do tratamento de cementação por plasma, cria tensões residuais compressivas no reticulado cristalino do material, aumentando sua resistência à

¹⁵ Fratura por impacto ou fratura dinâmica. É a fratura que ocorre sob carregamento dinâmico (HANDBOOK, 1996).

fadiga, uma vez que tensões residuais compressivas limitam a propagação de trincas (BARRALLIER, 2014).

Ao avaliar a resistência ao desgaste micro-abrasivo (na configuração esfera rotativa livre) do aço AISI 420 cementado, Scheuer (2015) observou um alto volume de desgaste na camada externa (constituída pelas fases α'_c Fe₃C), com decréscimo deste na camada de difusão (composta apenas pela fase α'_c). Este resultado foi creditado pelo autor à maior tenacidade da camada de difusão em comparação à camada externa. Neste sentido, pode-se considerar a importância da camada de difusão na resistência à cavitação, uma vez que, uma maior tenacidade leva à redução da fratura por impacto.

Além disso, Scheuer (2015) reportou o acréscimo nas razões entre dureza e módulo de elasticidade H^3/E^2 e H/E na superfície do aço AISI 420 cementada por plasma a baixa temperatura (TABELA 8 do Anexo 1), sendo este acréscimo maior conforme aumenta a temperatura. Segundo Espitia et al. (2015), em seu estudo de nitretação, as razões H/E e H^3/E^2 estão relacionadas à capacidade da fase α'_N suportar maiores pressões de contato, como as encontradas em componentes sujeitos à cavitação. Ainda segundo os autores citados, o aumento da razão H/E (limite de deformação elástica) denota maior deformação elástica previamente à falha ou fissura, e o acréscimo na recuperação elástica obtida pela fase α'_N . Relativamente à razão H^3/E^2 , esta foi considerada por Leyland e Matthews (2000), um forte indicador de resistência à deformação plástica.

Conforme reportado por Espitia et al. (2015), a martensita expandida por nitrogênio (α'_N) se deforma principalmente elasticamente durante o ensaio de cavitação, uma vez que a energia do impacto projetada pelas ondas de choque é elasticamente absorvida e então lançada ao meio sem perda de massa ou deformação plástica significativa. Segundo os autores, o comportamento frente à cavitação da camada termoquimicamente tratada se deve à resposta elástica e ao acréscimo na dureza, promovido pela formação da fase martensita expandida.

O acompanhamento por MEV da evolução do desgaste por cavitação nas superfícies cementadas do AISI 420 demonstra que, ao contrário da condição de referência, estas não apresentaram deformação plástica previamente à falha por cavitação, sendo que o tempo para a ocorrência da falha foi superior quando comparado à condição T&R. Em concordância ao exposto, Scheuer (2015) observou o aumento da recuperação elástica (simbolizada por W_e) da superfície do material

após aplicação do tratamento de cementação. Tais fatos são indícios do comportamento elástico da fase α'_C frente à cavitação, o qual se dá em consonância ao comportamento da fase α'_N relatado por Espitia et al. (2015).

4.3.5.2 Influência das fases presentes (temperatura de tratamento de 500 °C)

Considerando-se o formato da curva perda de massa acumulada vs. tempo de ensaios (FIGURA 29), pode-se verificar o comportamento distinto das amostras na condição tratadas a 500 °C quando comparadas àquelas tratadas em temperaturas menores:

- Dentre as condições avaliadas, a VTA₁₂₅₀₀ foi a única condição que não apresentou período de incubação;
- As amostras da condição VTA₁₂₅₀₀ apresentaram inicialmente a mais elevada taxa de erosão. No entanto, a taxa de erosão sofreu decréscimo com a evolução do tempo de ensaio, chegando a uma perda de massa acumulada menor que a observada para a condição T&R após transcorridas 10 h de ensaio.
- Embora a observação visual da curva perda de massa acumulada vs. tempo de ensaio para esta condição (VTA₁₂₅₀₀) possa induzir à ideia de que a superfície tenha alcançado o período terminal após transcorridas 20 h de ensaio, a observação das imagens obtidas por MEV do dano causado após estas 20 h (FIGURA 36e) evidencia a existência de regiões não danificadas. Por outro lado, para a condição T&R, após 18 h de ensaio (FIGURA 36d) a superfície apresenta-se completamente danificada.
- Este comportamento distinto se deve às diferentes fases formadas em função da temperatura mais elevada de tratamento. Em razão disso, esta condição foi tratada individualmente nesta seção, uma vez que esta apresenta microestrutura distinta às demais amostras cementadas. Conforme apresentado, a reflexão dos picos para condição VTA₁₂₅₀₀ não apresenta a fase α'_C observada para as temperaturas inferiores (350-450 °C), mas sim a fase α -Fe, formada em função da intensa precipitação de carbonetos de cromo e ferro ao longo da camada externa (*outerlayer*), conforme descrito por Scheuer (2015). Neste sentido, estudos realizados objetivando avaliar o efeito da fase ferrita sobre resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis contendo diferentes percentuais de martensita e ferrita (MICU et al., 2015; BORDEAȘU et al, 2011), e austenita, martensita e ferrita

(BORDEASU et al. 2006) demonstraram que os aços com maior percentual da fase ferrita apresentavam o pior comportamento quanto à erosão por cavitação. Logo, as possíveis explicações para a ausência do período de incubação para esta condição são:

- i. A ocorrência de um efeito sinérgico entre erosão por corrosão e erosão por cavitação, acelerando a perda de massa na superfície. A precipitação de carbonetos de cromo pode ocorrer tanto nos contornos de grão, quanto entre as ripas de martensita, à 500 °C, segundo observado por Isfahany, Saghafian e Borhani (2011), estudando o efeito da temperatura de revenimento na microestrutura do aço AISI 420. Neste caso, o aço sensitizado se tornaria suscetível tanto à corrosão intergranular, como à corrosão intragranular, em razão do empobrecimento de cromo na matriz, no entorno dos carbonetos;
- ii. O dano iniciando-se na interface entre a fase ferrita e os carbonetos, em razão das diferenças entre os módulos de elasticidade e entre as plasticidades apresentadas pelas distintas fases, arrancando os carbonetos e criando automaticamente crateras, conforme descrito por Heathcock, Protheroe e Ball (1982).
- iii. A presença da fase ferrita, a qual possui uma menor resistência à erosão por cavitação, quando comparada às fases martensita e carbonetos.

Por fim, avaliando tais considerações, propõe-se que o efeito sinérgico entre erosão por corrosão e erosão por cavitação pode ter sido o fator mais relevante, uma vez que a taxa de erosão apresentada pelo material no início do ensaio foi superior às demais apresentadas no decorrer do ensaio. Além disto, a intensidade de carbonetos precipitados reduz da superfície para o núcleo, reduzindo assim o efeito da sensitização.

4.3.5.3 Correlação da resistência à erosão por cavitação com a dureza

Tendo como parâmetro o período de incubação, o aumento da resistência à erosão por cavitação com o acréscimo da dureza para as amostras tratadas nas condições VTA₁₂₃₅₀, VTA₁₂₄₀₀ e VTA₁₂₄₅₀ corrobora com os resultados reportados previamente por Hobbs et al. (1966), Heathcock, Protheroe e Ball (1982) e Hattori

e Ishikura (2010). Porém, embora as amostras da condição VTA₁₂₅₀₀ (condição que apresenta a maior dureza) não tenham apresentado um período de incubação, estas apresentaram uma redução na taxa de erosão média, relativamente à apresentada no início do ensaio, bem como um crescimento menos acelerado deste parâmetro que a condição de referência, conforme pode ser verificado na FIGURA 30. Isto possibilitou que após 10h de ensaio, o total de perda de massa acumulada para esta condição fosse inferior ao da condição de referência. Tal fato pode estar relacionado ao observado por Pant, Arya e Mann (2012), considerando-se a formação da fase ferrita pela decomposição da martensita. Em seu trabalho, os autores demonstram o aumento da resistência à erosão por cavitação do aço nitretado em função do acréscimo de dureza promovido pela formação de nitretos e carbonetos dispersos na matriz ferrítica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir das evidências produzidas nesta pesquisa, segundo a análise e discussão dos resultados aqui apresentados, é possível apresentar as seguintes conclusões:

- O tratamento de cementação assistido por plasma a baixa temperatura ($\leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) aumenta a resistência à erosão por cavitação do aço AISI 420 através do aumento do período de incubação e período de incubação nominal, e redução da perda de massa acumulada e da taxa de erosão média;
- A resistência à erosão por cavitação sofre acréscimo com o incremento da dureza das amostras tratadas, o qual se dá com o acréscimo da temperatura de tratamento, à exceção da condição VTA₁₂₅₀₀, a qual apresenta um comportamento distinto das demais, o que se deve à sua microestrutura distinta, face à decomposição da martensita com formação das fases ferrita e carbonetos;
- O mecanismo de resistência à erosão por cavitação para a condição de referência é a deformação plástica previamente à falha, apresentando assim ruptura dúctil. Para as amostras cementadas, não foi observada a ocorrência de deformação plástica, de modo que o aumento da resistência à erosão por cavitação pode ser correlacionado ao acréscimo esperado no limite de deformação elástica e na resistência à deformação plástica, face a aplicação do tratamento de cementação, tendo as superfícies cementadas apresentado ruptura frágil;
- O mecanismo predominante na evolução da perda de massa para a camada cementada (assim como para a superfície não tratada termoquimicamente) foi o fraturamento por remoção de debris, em função do carregamento cíclico. Neste sentido, a superior resistência à erosão por cavitação apresentada pela superfície cementada pode ser correlacionada ao aumento de resistência à fadiga (através do aumento das tensões compressivas na camada tratada promovido pela formação da fase α'_{C} e do acréscimo na dureza promovido tanto por esta, quanto pela formação do carboneto cementita).
- A remoção da camada cementada tende a ocorrer de forma gradual, o que pode ser justificado pela existência da camada de difusão e pelo respectivo decréscimo gradual da dureza da superfície em direção ao núcleo;

5.1.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o comportamento dos aços inoxidáveis martensíticos cementado por plasma a baixa temperatura frente à cavitação, monitorando o efeito sinérgico entre os processos de cavitação–corrosão e cavitação–erosão;
- Caracterizar por microscopia eletrônica de varredura a seção transversal das amostras cavitadas, identificando o surgimento e orientação de crescimento das trincas através da camada cementada, de modo a obter uma análise mais aprofundada da fratura; e,
- Realizar o tratamento de cementação por plasma a baixa temperatura em outros aços inoxidáveis martensíticos com composição química distinta e/ou em aços apresentando microestrutura composta por martensita + austenita, evidenciando o efeito da composição química/microestrutura sobre a cinética do tratamento, e a influência das fases formadas em função desta sobre o comportamento a cavitação.

REFERÊNCIAS

ABBASI-KHAZAEI, B.; MOLLAHMADI, A. Rapid Tempering of Martensitic Stainless Steel AISI420: Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, p. 1626-1633, 2017.

AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. **Plasma Nitriding of Steels**. Switzerland: Springer, 2017.

AHMED, S. M. et al. Developing stages of ultrasonically produced cavitation erosion and corresponding surface roughness. **JSME international journal. Ser. 2, Fluids engineering, heat transfer, power, combustion, thermophysical properties**, v. 33, n. 1, p. 11-16, 1990.

AHMED, S. M. et al. Scanning electron microscopy observation on the incubation period of vibratory cavitation erosion. **Wear**, v. 142, n. 2, p. 303-314, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G32-10**: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. Conshohocken, 2010.

ALLENSTEIN, A. N. **Modificação da Superfície Pela Introdução de Nitrogênio no Aço Inoxidável Martensítico Utilizado em Componentes Hidráulicos**. 211 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

ALLENSTEIN, A. N. et al. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 552, p. 569-572, 2012.

ALLENSTEIN, A. N. et al. Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided CA-6NM martensitic stainless steel. **Wear**, v. 309, n. 1-2, p. 159-165, 2014.

ALLENSTEIN, A. N. et al. Plasma nitriding using high H₂ content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 15-24, 2013.

ANGELINI, V. et al. Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing. **Tribology International**, v. 103, p. 555-565, 2016.

ANJOS, A. D. et al. Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: microstructure and process kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 51-57, 2015. .

BARRALLIER, L. Classical nitriding of heat treatable steel. In: MITTEMEIJER, E. J.; MARCEL, A. J. **Thermochemical Surface Engineering of Steels**, 2014. p. 393-412.

BARLOW, L. D.; DU TOIT, M. Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420. **Journal of materials engineering and performance**, v. 21, n. 7, p. 1327-1336, 2012.

BELL, T. Surface engineering: past, present, and future. **Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 31-40, 1990.

BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, n. 1, p. 14-23, 2000.

BELL, T.; DEARNLEY, P. A. Environmental issues in surface engineering and related industrial sectors. **Surface engineering**, v. 10, n. 2, p. 123-128, 1994.

BERNARDELLI, E. A. et al. Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel. **Kovové Materiály**, v. 48, n. 2, p. 105-116, 2010.

BOCCANERA, L.; BARRA, S. R.; BUSCHINELLI, A. J. Influência do acabamento superficial, porosidade e diluição sobre a resistência a cavitação de revestimentos soldados. In **XXIV ENTS**, Fortaleza, 1998.

BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 1, p. 1-42, 1998.

BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2002.

BONIARDI, M.; CASAROLI, A. **Stainless Steels**. Italy: Lucefin, 2014.

BORDEAȘU et al. About some aspects regarding the cavitation erosion. **Rev. Roum. Sci. Techn. – Méc. Appl.**, v. 52, n. 2, p. 133-142, 2007.

BORDEAȘU, I. et al. Studies upon Cavitation Erosion the Two Stainless Steel with Martensite-Ferrite Structure. **Journal of Applied Engineering Sciences**, v. 1 (14), issue 2, p. 67-76, 2011.

BORDEASU, I. et al. Correlations between mechanical properties and cavitation erosion resistance for stainless steels with 12% Chromium and variable contents of Nickel. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 57. No. 1, p. 012006. IOP Publishing, 2014.

BREGLIOZZI, G. et al. Cavitation erosion resistance of a high nitrogen austenitic stainless steel as a function of its grain size. **Journal of materials science letters**, v. 22, n. 13, p. 981-983, 2003.

BREGLIOZZI, G. et al. Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes. **Wear**, v. 258, n. 1-4, p. 503-510, 2005.

BRENNEN, C. E. **Cavitation and bubble dynamics**. New York: Oxford University Press, 1995.

BRNIC, J. et al. Martensitic stainless steel AISI 420—mechanical properties, creep and fracture toughness. **Mechanics of time-dependent materials**, v. 15, n. 4, p. 341-352, 2011.

BRÜHL, S. P. et al. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 20, p. 3280-3286, 2010.

BRUNATTO, S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco**. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2000.

BRUNATTO, S. F. et al. Cavitation erosion behaviour of niobium. **Wear**, v. 274, p. 220-228, 2012.

BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P.; KLEIN, A. N. Application of Direct Current Plasma Sintering Process in Powder Metallurgy. **Powder Metallurgy-Fundamentals and Case Studies**. InTech, 2017.

BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T. **Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies**. CRC Press, 1999.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. In: **Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions**. InTech, 2016.

CARDOSO, R. P.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F. Low-Temperature Nitriding Kinetics of Stainless Steel: Effect of Prior Heat Treatment. In: Colás R., Totten G. E. **Encyclopedia of iron, steel, and their Alloys**. New York: Taylor & Francis, 2015.

CASAGRANDE, A.; CAMMAROTA, G. P.; MICELE, L. **Relationship between fatigue limit and Vickers hardness in steels**. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 9, p. 3468-3473, 2011.

CAUPIN, F.; HERBERT, E. Cavitation in water: a review. **Comptes Rendus Physique**, v. 7, n. 9, p. 1000-1017, 2006.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process: sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHAHINE, G. L.; FRANC, J. P.; KARIMI, A. Laboratory testing methods of cavitation erosion. **Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction**. Springer Netherlands, 2014. p. 21-35.

CODD, D. S. **Seam Welding and Cooling-Control Heat-Treatment of Martensitic Stainless Steel**. SAE Technical Paper, 2008.

COHEN, A.; ROSEN, A. The influence of the nitriding process on the dry wear resistance of 15-5 PH stainless steel. **Wear**, v. 108, n.2, p. 157–168, 1986.

CORENGIA, P. et al. Microstructure and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n.1, p. 63-69, 2004.

CORENGIA, P. et al. Friction and rolling–sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 260, n. 4-5, p. 479-485, 2006.

CUPPARI, M. G. D. V. et al. Correlation between microstructure and cavitation erosion resistance of high-chromium cast steel: preliminary results. **Wear**, v. 225, p. 517-522, 1999.

CUPPARI, M. G. D. V.; **Relação entre microestrutura e resistência à cavitação de ligas fundidas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-C**. 230 f. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP), São Paulo, 2002.

D'AGOSTINO, R. et al. Low-Temperature Plasma Processing of Materials: Past, Present, and Future. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, n. 1, p. 7-15, 2005.

DOWLING, N. E. **Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue**. 4. ed. London: Pearson, 2012.

DURASELVAM, M. et al. Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3, p. 1289-1295, 2006.

EDENHOFER, B.: Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part 2, **Heat Treatment of Metals**, v. 2, p. 59-67, 1974.

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, v. 142, p. 225-234, 2001.

ESPITIA L. A. et al. Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 332, p. 1070-1079, 2015.

ESPITIA L. A. et al. Scratch test of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 376, p. 30-36, 2017.

ESPITIA L. A. et al. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 449-456, 2013.

FERNANDES, F. A. P. et al. Plasma nitriding and nitrocarburising of a supermartensitic stainless steel. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 24-27, 2012.

FIGUEROA, C. A. et al. Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 23, n. 4, p. 693-698, 2005.

FITCH, E. C. **Cavitation Wear In Hydraulic Systems**. Machinery Lubrication Sept, 2002.

FRANC, J. P.; MICHEL, J. M. **Fundamentals of cavitation**. Vol. 76. Springer Science & Business Media, 2006.

GADAG, S. P.; SRINIVASAN, M. N. Cavitation Erosion of Laser-melted Ductile Iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 51, n. 1-4, p. 150-163, 1995.

GANGLOFF, R. P. Environmental cracking-corrosion fatigue. **ASTM MANUAL SERIES MNL**, p. 253-271, 1995.

GARCIA, M. V. et al. Critical pitting temperature on low temperature plasma carburized AISI 410 stainless steel. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 4, n. 1, p. 57-69, 2016.

GODOY, C. et al. Influence of plasma nitriding and PAPVD $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5370-5378, 2006.

GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM**. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

GRÄFEN, W.; EDENHOFER, B. New developments in thermos-chemical diffusion processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5-6, p. 1830-1836, 2005.

GRUBE, W. L.; VERHOFF, S. Plasma (ion) carburizing. In: **HANDBOOK, A.S.M. Volume 4: Heat Treating**. ASM International, 1991.

HANDBOOK, A. S. M. Volume 4: Heat Treating. ASM International, 1991.

HANDBOOK, A. S. M. Volume 19: Fatigue and fracture. ASM International, 1996.

HANDBOOK, A. S. M. Volume 5: Surface engineering. ASM International, 1994.

HATTORI, S.; NAKAO, E. Evaluation of Cavitation Erosion based on Erosion Particles. In: **CAV 2001: Fourth International Symposium on Cavitation**, 2001, Pasadena. **CaltechCONF**. <http://resolver.caltech.edu/CAV2001:sessionA4.001>, 2001.

HATTORI, S.; NAKAO, E. Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles. **Wear**, v. 249, n. 10, p. 839-845, 2001.

HATTORI, S.; ISHIKURA, R. Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data. **Wear**, v. 268, n. 1, p. 109-116, 2010.

HEATHCOCK, C. J.; PROTHEROE, B. E.; BALL, A. Cavitation erosion of stainless steels. **Wear**, v. 81, n. 2, p. 311-327, 1982.

HEUER, A. H. et al. Carburization-Enhanced Passivity of PH₁₃₋₈ Mo: A Precipitation-Hardened Martensitic Stainless Steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 12, p. C37-C39, 2010.

HOBBS, J. M. et al. Practical Aspects of Cavitation [and Discussion]. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 260, n. 1110, p. 267-294, 1966.

HONG, H. U.; RHO, B. S.; NAM, S. W. Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. A318, pp. 285-292, 2001.

HUANG, W. H.; CHEN, K. C.; HE, J. L. A study on the cavitation resistance of ion-nitrided steel. **Wear**, v. 252, n. 5-6, p. 459-466, 2002.

ISFAHANY, A. N.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3931-3936, 2011.

JACK, D. H.; JACK, K. H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1-27, 1973.

JACOBS, M. H.; LAW, T. J.; RIBERT, F. Plasma carburizing: theory, industrial benefits and practices. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, pp. 105-113, 1985.

JATCZAK, C. F. **Retained Austenite and its Measurement by X-ray Diffraction**. SAE Technical Paper, 1980.

KARIMI, A.; MARTIN, J. L. Cavitation erosion of materials. **International Metals Reviews**, v. 31, n. 1, p. 1-26, 1986.

KIM, S. K. et al. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163, p. 380-385, 2003.

KIMURA K., YAMAOKA, S. Influence of high pressure normalizing heat treatment on microstructure and creep strength of high Cr steels. **Materials Science & Engineering A**, v. 387, p. 628-632, 2004.

KOIVULA, T. On cavitation in fluid power. In: **Proceedings of the First FPNI-PhD Symposium**, Hamburg. 2000. p. 371-382.

KOLLEK, W.; SITNIK, L. Influence of the material properties upon liquid cavitation resistance. **Materials and Corrosion**, v. 32, n. 1, p. 7-12, 1981.

KUMAR, A. et al. Comparative Study on Tempering Response of Martensitic Grade AISI-420 Stainless Steels with Varying Carbon Content. In: **Materials Science Forum**, v 710. Switzerland: Trans Tech Publications, 2012. p. 489-494.

KWOK, C. T.; MANB, H. C.; CHENG, F. T. Cavitation Erosion and Pitting Corrosion Behavior of Laser Surface-Melted Martensitic Stainless Steel UNS S42000. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, n. 2-3, p. 238-255, 2000.

KOPPITZ, T. et al. Improved cavitation resistance of structural materials in pulsed liquid metal targets by surface hardening. **Journal of nuclear materials**, v. 343, n. 1-3, p. 92-100, 2005.

KRAUSS, G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**. 5. ed. Ohio: ASM INTERNATIONAL, 1997.

LEAVER, K. D.; CHAPMAN, B. N. **Thin Films**. The Wykeham Science Series, 1971.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1, p. 1-11, 2000.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J.; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

LI, C. X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**. v. 23, n.3, p. 355-361, 2007.

LIU, R. L.; YAN, M. F. Improvement of wear and corrosion resistances of 17-4PH stainless steel by plasma nitrocarburizing. **Materials and Design**. v. 31. p. 2355-2359, 2010.

LIU, R.L.; YAN, M.F. The microstructure and properties of 17-4PH martensitic precipitation hardening stainless steel modified by plasma nitrocarburizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2251–2256, 2010.

LOMNO, V. P. N.; NERJAVE, I. M. Influence of a Cryogenic Treatment on the Fracture Toughness of an AISI 420 Martensitic Stainless Steel. **Materiali in tehnologije**, v. 51, n. 4, p. 591-596, 2017.

MARCHEV, F.G.; COOPER, C.V.; GIESSEN, B.C. Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, p. 229-233, 1998.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P. J.; TREVISAN, R. E. O ensaio acelerado de desgaste cavitacional induzido por vibração ultrassônica. **Science & Engineering Journal**. v.10, n.2, p. 103-112, 2001.

MASON, R. S.; ALLOTT, R. M. The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2372, 1994.

MEHRER, H. **Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes**. Springer, 2007.

MICU, L. M. et al. Researches upon Cavitation Erosion Behavior of Some Stainless Steels with Different Structures. **Hidraulica**, n. 4, p. 46-54, 2015.

MOLA, J.; DE COOMAN, B. C. Quenching and partitioning (Q&P) processing of martensitic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 2, p. 946-967, 2013.

NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI, T. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel. **Journal of materials science**, v. 34, n. 16, p. 3901-3908, 1999.

PANG, J. C. et al. Relations between fatigue strength and other mechanical properties of metallic materials. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 37, n. 9, p. 958-976, 2014.

PANT, B. K.; ARYA, V.; MANN, B. S. Cavitation Erosion Characteristics of Nitrocarburized and HPDL-Treated Martensitic Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, p. 1051-1055, 2012.

PANT, B. K.; ARYA, V.; MANN, B. S. Enhanced droplet erosion resistance of laser treated nano structured TWAS and plasma ion nitro-carburized coatings for high rating steam turbine components. **Journal of thermal spray technology**, v. 19, n. 5, p. 884-892, 2010.

PINEDO, C. E. Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros parte I: tratamento térmico. **2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes-ABM**, p. 281-292, 2004.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v.1 79, n. 2-3, p. 119-123, 2004.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 209-214, 2013.

PLESSET M. S.; CHAPMAN R.B. Collapse of an initially spherical cavity in the neighbourhood of a solid boundary. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 47, n. 2, p. 283-290, 1971.

PLESSET, M. S.; ELLIS, A. T. On the mechanism of cavitation damage. **Transactions of the ASME**, v. 77, p. 1055-1064, 1955.

POHL, M. Cavitation Erosion. **Praktische Metallographie**, v. 33, p. 168-187, 1996.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. CRC Press, 1992.

RAJASEKHAR, A. et al. Influence of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds. **Materials & Design**, v. 30, n. 5, p. 1612-1624, 2009.

RAMAN, S. G. S.; JAYAPRAKASH, M. Influence of Plasma Nitriding on Plain Fatigue and Fretting Fatigue Behaviour of AISI 304 Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 12, p. 5906-5911, 2007.

REHAN, M. A. et al. Retained Austenite Transformation during Heat Treatment of a 5 Wt Pct Cr Cold Work Tool Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, n. 11, p. 5233-5243, 2017.

RICHMAN, R. H.; MCNAUGHTON, W. P. Correlation of cavitation properties of metals erosion behavior with mechanical. **Wear**, v. 140, p. 63-82, 1990.

RICHMAN, R. H.; MCNAUGHTON, W. P. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals. **Wear**, v. 140, n. 1, p. 63-82, 1990.

RÖSLER, J.; HARDERS, H.; BAEKER, M. **Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites**. Springer, 2007.

ROVANI, A. C. et al; Scratch resistance of low-temperature plasma nitrided and carburized martensitic stainless steel. **Wear**, v. 376, p. 70-76, 2017.

RYL, J. et al. Instantaneous impedance monitoring of synergistic effect between cavitation erosion and corrosion processes. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 388-395, 2016.

SAE/AISI. **SAE J 405**: Chemical Compositions of SAE Wrought Stainless Steels. Ed. 2007

SCHEUER, C. J. et al. AISI 420 martensitic stainless steel low temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 30-37, 2013.

SCHEUER, C. J. et al. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, p. 369-372, 2012.

SCHEUER, C. J. **Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura**. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

SILVA, F. J. da. **Erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação do aço ABNT 8550 nitretado a plasma**. 272 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SIMONEAU, R. **Vibratory, jet and hydroturbine cavitation erosion**. In: The First ASME- JSME Fluids Engineering Conference, 1991, Portland. ASME, 1991 p. 211-218.

SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 1-14, 2001.

STAINES, A. M.; BELL, T. Technological importance of plasma-induced nitrided and carburized layers on steel. **Thin solid films**, v. 86, n. 2-3, p. 201-212, 1981.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Abrasive, Erosive and Cavitation Wear Engineering Tribology**. In: __. **Engineering TriBology**. 3. ed. Elsevier, 2006. p. 557-612

STINVILLE, J. C. et al. Plasma Nitriding of 316L Austenitic Stainless Steel: Experimental Investigation of Fatigue Life and Surface Evolution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 12-13, p. 1947-1951, 2010.

SUN, Y. Response of cast austenitic stainless steel to low temperature plasma carburizing. **Materials & Design**, v. 30, n. 4, p. 1377-1380, 2009.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 168, n. 2, p. 189-194, 2005.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Low temperature plasma surface alloying of austenitic stainless steels. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications, 2006. p. 85-90.

SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G. Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 178, n. 1-2, p. 131-138, 1994.

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. **Surface Engineering**, v. 15, n. 1, p. 49-54, 1999.

THELNING, K. E. **Steel and its Heat treatment**. 2. ed., London: Butterworth-Heinemann, 1984.

TOMLINSON, W. J.; TALKS, M. G. Cavitation erosion of laser surface melted phosphoric grey irons. **Wear**, v. 129, n. 2, p. 215-222, 1989.

TONG, X. S.; ZHANG, T.; YE, W. Effect of Carburizing Atmosphere Proportion on Low Temperature Plasma Carburizing of Austenitic Stainless Steel. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications, 2014. p. 90-93.

TRILLO, E. A.; MURR, L. E. A TEM investigation of $M_{23}C_6$ carbide precipitation behaviour on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 5, p. 1263-1271, 1998.

XI, Y. T.; LIU, D. X.; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2577-2583, 2008.

XI, Y. T.; LIU, D. X.; HAN, D. Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI 420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5953-5958, 2008.

XI, Y. T. et al. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 21, n. 1, p. 21-29, 2008.

WEVER F.; ROSE, A. **Atlas zur wärmebehandlung der stähle**. vol 1. Dusseldorf: Stahleisen GmbH, 1954.

WU, K. et al. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum**, v. 84, n. 6, p. 870-875, 2010.

APÊNDICE 1 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES POR DRX

Na TABELA 6 é apresentado um resumo das fases metalúrgicas evidenciadas pelos padrões de DRX apresentados nas FIGURAS 18, 24 e 25.

TABELA 6 – PADRÕES DE DR-X NA CONFIGURAÇÃO θ -2 θ OBTIDOS E CARTAS JCPDS UTILIZADAS NAS RESPECTIVAS IDENTIFICAÇÕES.

C	nº	Fase	Estrutura cristalina	(0-2 θ)	h,k,l	d	I (%)	PDF
Como fornecido	3	α -Fe	Cúbica	44,674	1,1,0	2,02680	100,0	00-006-0696
	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	36,995	3,3,1	2,44524	1,0	00-035-0783
	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	50,2415	5,3,1	1,80164	22,0	00-035-0783
	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	77,4435	7,5,1	1,23079	6,0	00-035-0783
Após tempera (T)	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	37,813	4,2,0	2,38305	23,0	00-035-0783
	6	γ -Fe	Cúbica	42,511	1,1,1	2,11304	100	00-052-0513
	1	α' -Fe	Tetragonal	44,5556	1,1,0	2,02130	49,0	00-044-1290
	6	γ -Fe	Cúbica	50,8682	2,0,0	1,80900	42,1	00-052-0512
	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	51,008	6,0,0	1,7766	12,0	00-035-0783
	1	α' -Fe	Tetragonal	65,0709	2,0,0	1,42930	12,0	00-044-1290
	6	γ -Fe	Cúbica	74,8231	2,2,0	1,27916	17,5	00-052-0512
	1	α' -Fe	Tetragonal	82,2648	2,1,1	1,17220	20,0	00-044-1290
VTA ₁₂ 350	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	37,7938	2,1,0	2,38100	35,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	39,7940	0,0,2	2,26400	40,0	00-034-0001
	2	α' c	Tetragonal	44	-	-	-	-
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	45,7641	1,1,2	1,97750	65,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	48,4841	1,3,2	1,87300	20,0	00-034-0001
VTA ₁₂ 400	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	38,0292	0,2,1	2,35998	12,9	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	39,9520	2,0,0	2,25500	1,6	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	40,8033	1,2,0	2,19988	0,1	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	43,2363	1,2,1	2,09100	11,0	01-085-0871
	2	α' c	Tetragonal	44	-	-	-	-
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	46,0330	2,1,1	1,96836	3,2	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	48,6465	2,0,2	1,87327	19,1	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	49,3737	1,2,2	1,84131	5,6	01-085-0871
VTA ₁₂ 450	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	37,9230	1,1,2	2,37795	32,3	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	40,9209	1,2,0	2,19988	0,1	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	43,9553	2,1,0	2,05837	8,2	01-085-0871
	2	α' c	Tetragonal	44	-	-	-	-
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	46,1292	2,1,1	1,96836	3,2	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	48,7909	1,1,3	1,86586	12,2	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	49,4138	1,2,2	1,84131	5,6	01-085-0871
VTA ₁₂ 500	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	35,290	2,0,0	2,54700	2,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	37,776	1,2,2	2,38000	75,0	00-003-0989
	5	Cr ₂₃ C ₆	Cúbica	37,776	4,2,0	2,38000	50,0	00-003-1176
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	39,842	0,0,2	2,26400	40,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	40,7188	2,0,1	2,21900	35,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	42,968	2,1,1	2,10800	80,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	43,807	1,0,2	2,06800	100,0	00-034-0001
	3	α -Fe	Cúbica	44,67	1,1,0	2,02680	100,0	00-006-0696
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	45,0968	1,0,3	2,00857	20,8	01-085-0871
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	45,9423	1,1,2	1,97750	65,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	48,6908	1,3,1	1,87300	20,0	00-034-0001
	4	Fe ₃ C	Ortorrômbica	49,2322	2,2,1	1,85400	45,0	00-034-0001

FONTE: O autor (2017).

APÊNDICE 2 – DETALHAMENTO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO

Para a realização dos ensaios de cavitação de modo a atender os preceitos da norma ASTM G32-10, alguns procedimentos foram padronizados, os quais são descritos na sequência:

Segundo a norma em questão, uma frequência de $20 \pm 0,5$ kHz, e amplitude de $50 \mu\text{m} \pm 5\%$ devem ser adotadas nos ensaios. O gerador ultrassônico utilizado trabalha segundo a configuração de fábrica de 20 kHz, a qual não possui flutuações durante a operação (segundo informação contida no catálogo do fabricante), em função deste se auto-calibrar continuamente. O controle da amplitude também automático, sendo necessário para alcançar a amplitude de vibração especificada, apenas ajustar a configuração do equipamento.

A perda de massa foi identificada através da medição de massa da amostra após cada intervalo de exposição à cavitação. Previamente à medição de massa, as amostras foram limpas em banho de ultrassom durante 5 minutos utilizando acetona, secas na sequência utilizando inicialmente papel toalha e após jato de ar. A manipulação das amostras foi realizada utilizando-se de luvas de látex.

As medições de massa foram realizadas previamente ao início do ensaio e após cada intervalo de exposição à cavitação. A balança, com precisão 0,01 mg, foi calibrada anteriormente a cada sequência de medições de massa (exemplo: medição 1, medição 2, medição 3). Cada medida de perda de massa foi determinada a partir do valor médio de no mínimo 3 medições. Os valores de desvios padrão encontrados entre as medições de uma sequência, foram da ordem de 10^{-2} mg. A perda de massa com o tempo de ensaio foi determinada segundo a variação de massa a cada novo intervalo de exposição à cavitação, em relação à medida de massa que foi obtida com a amostra não tendo ainda sido submetida ao ensaio.

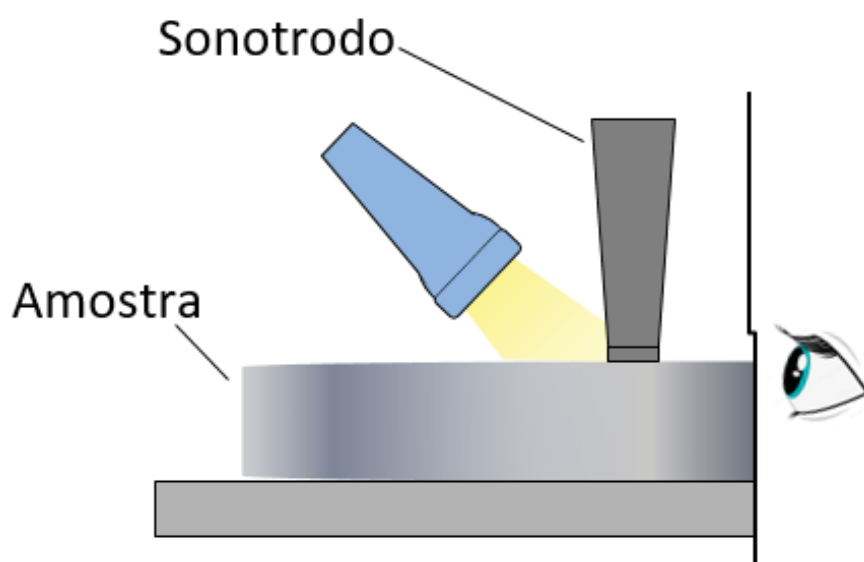
De acordo com os ensaios preliminares, constatou-se que a temperatura do líquido de ensaio se eleva rapidamente durante o primeiro minuto, podendo ultrapassar o limite superior de temperatura especificado pela norma ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). Neste sentido, determinou-se uma temperatura inicial de ensaio de 21°C , a qual durante o intervalo de, aproximadamente, 30 s atingia o valor de 23°C (limite inferior, do intervalo estipulado pela norma). Entre 2 e 4 min o sistema alcança a estabilidade térmica, com uma temperatura situada entre 24 e 26°C . O valor exato de 25°C pode

ser facilmente obtido após este período de estabilização através do ajuste na temperatura do sistema de arrefecimento (*chiller*).

O controle de temperatura foi realizado por meio de um termopar acoplado ao sonicador (gerador ultrassônico), o qual foi posicionado no interior do líquido a distância de 3 mm (distância radial e profundidade abaixo da superfície da amostra), conforme sugerido pela norma.

No intuito de buscar uma maior uniformidade na distância de 500 μm (0,5 mm) entre a amostra e a ponta do sonotrodo (sonda), este foi posicionado sobre a superfície da amostra, e utilizando uma lanterna com feixe de luz posicionado atrás da região de contato entre as duas superfícies, e o olho posicionado pouco abaixo da superfície da amostra no lado oposto da luz emitida, era observado se havia passagem de luz entre as duas superfícies (FIGURA 37). Este procedimento era realizado no início de cada ensaio (após diversas verificações, constatou-se que, uma vez realizado este ajuste, não havia necessidade de repetição deste procedimento, até a próxima troca da ponta substituível ou troca de amostra).

FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VERIFICAÇÃO DE PLANICIDADE.

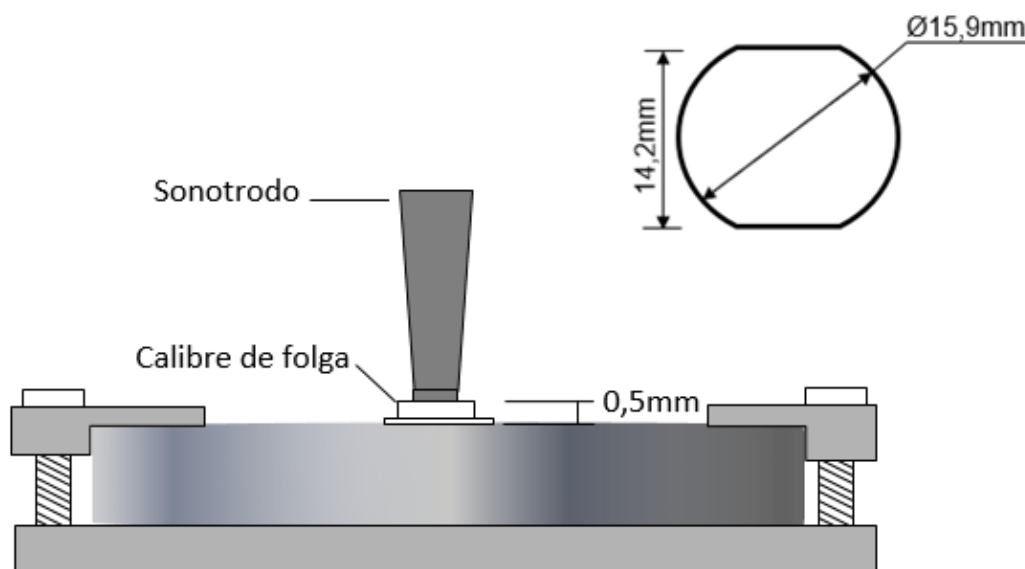


FONTE: O autor (2017).

A distância de 500 μm (0,5 mm) entre o sonotrodo e a amostra foi ajustada com a utilização de dois calibres de folga: um calibre de espessura 0,45 mm e outro de 0,5 mm. Com o objetivo de evitar a formação de riscos sobre a superfície das

amostras (haja vista que a norma determina que não deverá haver marcas de arranhões na superfície da amostra a ser cavitada, uma vez que, estas podem atuar como locais de aceleração dos danos por cavitação), utilizou-se na ajustagem da distância de 0,5 mm, o calibre de folga de 0,45 mm e um filete de papel de 0,05 mm de espessura. Para a verificação da distância, o calibre de 0,45 mm deveria passar através do espaço entre a ponta do sonotrodo e a amostra (considerando o espaço de 0,05 mm referente à espessura do filete de papel), enquanto que o calibre de 0,5 mm não deveria passar. A verificação da distância entre as superfícies da ponta do sonotrodo e da amostra foi realizada antes de cada ciclo de cavitação.

FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE AJUSTAGEM DA DISTÂNCIA ENTRE A PONTA DO SONOTRODO E A AMOSTRA UTILIZANDO O CALIBRE DE FOLGA, E INDICAÇÃO DAS DIMENSÕES DA PONTA DO SONOTRODO.

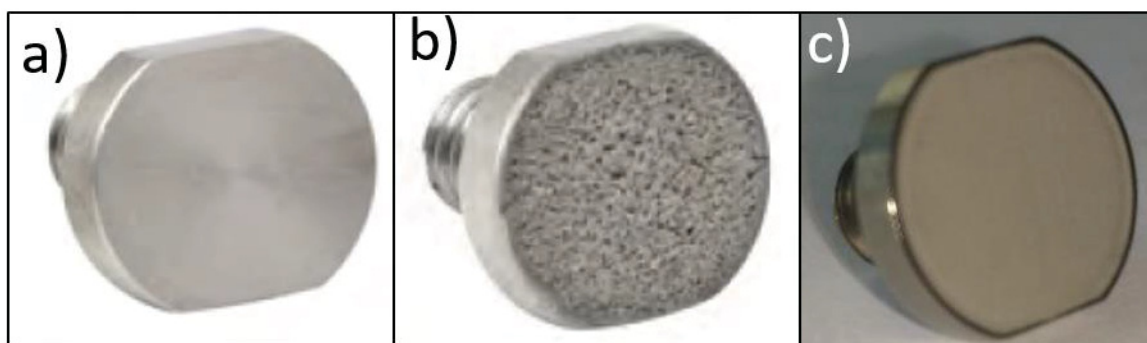


FONTE: O autor (2017).

A troca da ponta do sonotrodo é recomendada, uma vez que, caso a sua superfície seja erodida (promovendo, assim, uma menor área de vibração) pode ocorrer perda de eficiência no sistema. Como não há um período de tempo definido pela norma utilizada para troca da ponta substituível e o manual do equipamento utilizado fornece apenas uma avaliação visual caracterizando uma superfície gasta (e portanto com necessidade de troca) (FIGURA 39b), trabalhou-se nesta pesquisa com 3 pontas, as quais foram substituídas a cada 9 horas de ensaio. Enquanto uma ponta estava em operação as demais eram lixadas empregando-se lixas de gramatura 1200

e polidas com suspensão de alumina 1 μm de modo a alcançar o acabamento necessário à sua reutilização.

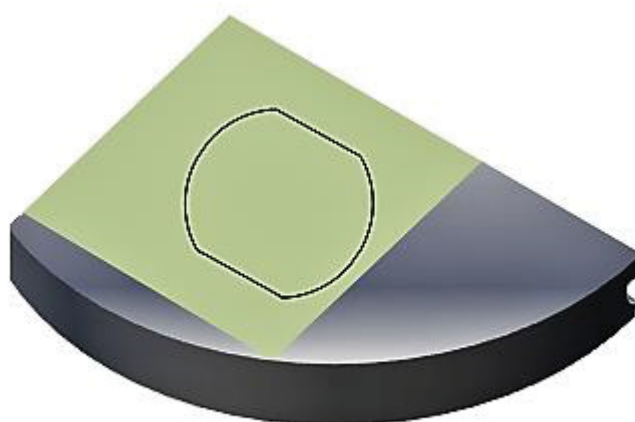
FIGURA 39 – (a) PONTA NÃO CAVITADA, (b) PONTA DESGASTADA E (c) PONTA APÓS 9 h DE ENSAIO



FONTE: (a) e (b): Ultrasonic Liquid Processors (manual Qsonica); e (c) O autor (2017).

Buscou-se realizar os ensaios de cavitação sempre sobre a mesma região das amostras, posicionando-as no mesmo local em relação à ponta do sonotrodo. Para tanto, empregou-se um gabarito de papel sobre o qual foi desenhada, em escala, a geometria da ponta do sonotrodo (FIGURA 40). Este gabarito era alinhado no vértice da amostra cujas arestas formavam um ângulo reto. O aparafusamento das amostras no suporte foi realizado, primeiramente, no lado oposto ao gabarito, observando a concentricidade do desenho com a ponta do sonotrodo. Após fixação no lado oposto do gabarito, este era retirado e realizava-se a fixação na lateral oposta.

FIGURA 40 – POSICIONAMENTO DO GABARITO SOBRE A AMOSTRA.



FONTE: O autor (2017).

Os intervalos de exposição à cavitação eram ajustados no equipamento, de modo que, após transcorrido o tempo determinado, o sistema automaticamente interrompia o ensaio. Deste modo, os intervalos de ensaio constituíam-se de tempos regulares.

O recipiente contendo o líquido de ensaio (água destilada) é feito em alumínio, o qual proporciona boa troca térmica com a água refrigerada que circula ao seu entorno. De modo a manter a coluna d'água de 100 ± 10 mm estipulada pela norma, duas marcações foram realizadas na parede interna do recipiente: uma linha representando 90 mm de coluna d'água e outra representando 100 mm. O recipiente era preenchido com água destilada até a marcação de 90 mm, sendo os 10 mm restantes completados pelo empuxo gerado pela imersão do conjunto sonotrodo+peça. Para cada nova amostra a ser ensaiada, o recipiente contendo o líquido de ensaio era esvaziado, limpo utilizando esponja e detergente, e o líquido substituído.

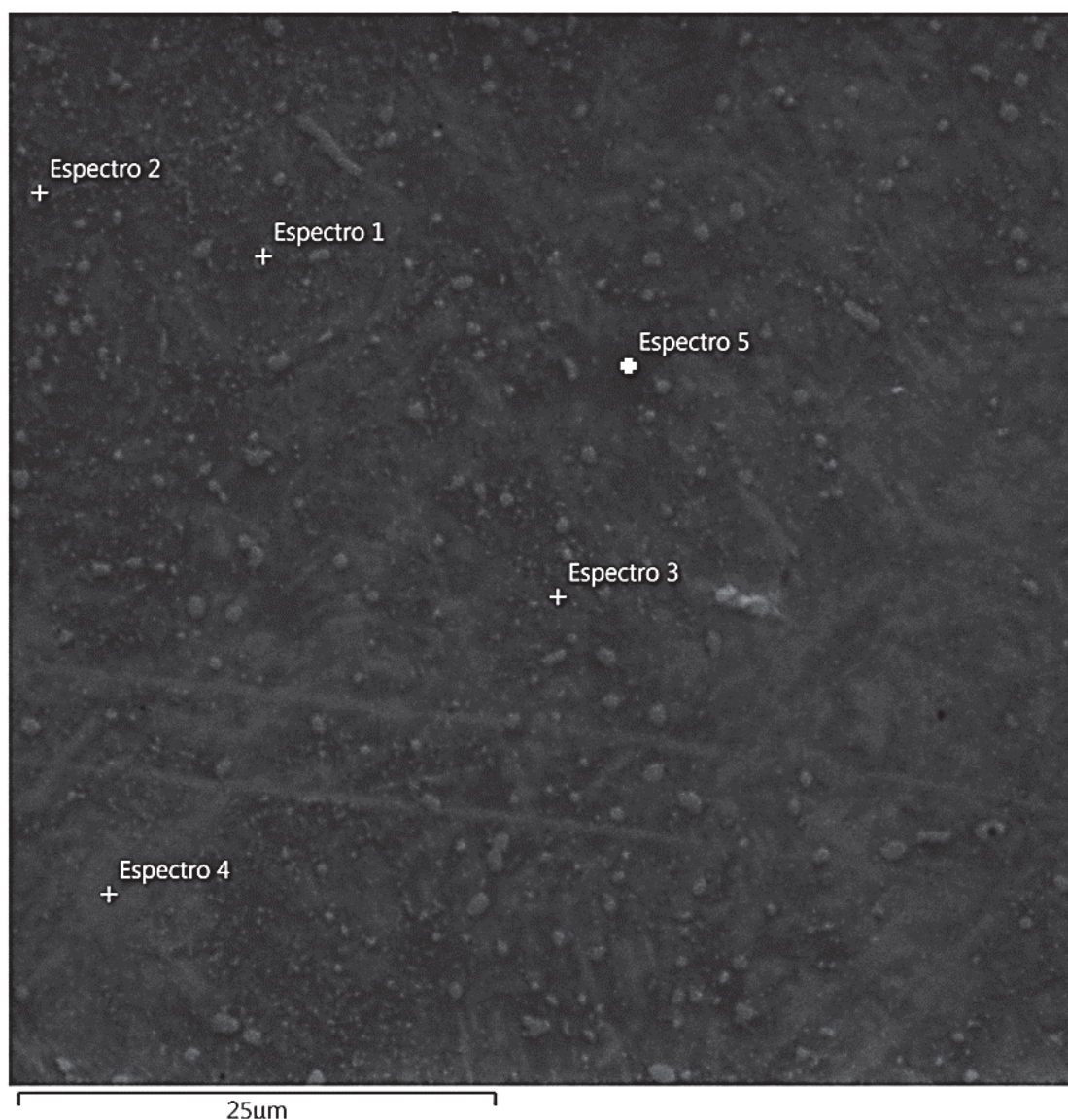
O conjunto sonotrodo + ponta deveria estar imerso no líquido de ensaio à uma profundidade de 12 ± 4 mm. Uma marcação com fita adesiva foi posicionada no sonotrodo, sinalizando a distância de 12 mm. Dessa forma, bastava baixar o conjunto no líquido até que a superfície da água destilada tocasse a marcação (o suporte contendo a amostra move-se verticalmente conforme o movimento do sonotrodo, sendo que este movimento axial não causava interferência na distância de 500 μ m entre a ponta do sonotrodo e amostra). Ao imergir o sonotrodo e o suporte na água destilada, o nível desta se eleva, alcançando a marcação de 100 mm.

De modo a validar as instalações do laboratório de cavitação do LTPP (haja vista que este foi o primeiro trabalho desenvolvido utilizando os equipamentos descritos), e dos procedimentos metodológicos aqui estabelecidos, foram repetidas as condições de ensaios estudadas por Allenstein (2011) utilizando o mesmo material empregado pela autora (aço ASTM A743 grade CA6NM). A partir destes testes, observou-se que os resultados obtidos estão de acordo com àqueles encontrados pela referida autora.

APÊNDICE 3 – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A SUPERFÍCIE VTA₁₂₃₅₀

Uma análise qualitativa utilizando a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) demonstrou que a superfície da amostra cementada a 350 °C como um todo é composta principalmente de Fe, C e Cr (FIGURA 41), elementos esperados tendo em vista a composição química do material. Uma possível explicação para a formação das partículas evidenciadas na FIGURA 33a, é que estas são constituídas por fragmentos de material arrancados da superfície da amostra pelo efeito do *sputtering*, e posteriormente redepositadas sobre esta. De acordo com Chapman (1980), átomos ejetados podem mover-se pelo espaço até se chocarem e condensarem na superfície de um receptor (substrato). A repetição deste processo pode levar à construção de uma camada, geralmente de espessura inferior a 1 µm (filme fino). Segundo o autor citado, os átomos se difundem ao entorno da superfície do substrato, segundo uma energia de ligação que possui com este, relacionada à natureza e temperatura do substrato. Segundo Leaver e Chapman (1971), há locais na superfície do substrato onde um átomo pode ser facilmente adsorvido (sítios de adsorção). Porém um átomo adsorvido não permanece estacionário, sendo a energia para que este átomo salte para um sítio adjacente menor que a energia necessária à adsorção. Assim, ele pode saltar continuamente até que re-evapore da superfície. Dependendo da taxa de átomos que chegam à superfície, há a possibilidade de um átomo (em salto) chocar-se e combinar com o átomo que chega, formando um par atômico, adquirindo maior estabilidade e menor tendência ao evaporação. A combinação com um terceiro átomo aumenta a estabilidade e, de mesmo modo, grupos de átomos formam ilhas as quais, adquirindo estabilidade, podem crescer, e o coalescimento destas ilhas pode levar à produção de um filme contínuo. Ainda de acordo com Chapman (1980), a chegada de material na superfície do substrato também se dá através de moléculas. Estas podem ser formadas através da combinação de átomos advindos da pulverização da superfície em tratamento com componentes da mistura gasosa. O comportamento superior à erosão por cavitação da superfície das amostras na condição VTA₁₂₃₅₀, em relação à condição de referência, demonstra que a formação da camada não foi afetada pela formação destas partículas. Porém para identificar as razões destas terem se formado somente a esta temperatura (350 °C), maiores estudos devem ser realizados.

FIGURA 41 – ESPECTRO DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRA DA SÉRIE VTA₁₂₃₅₀, OBTIDO POR EDS

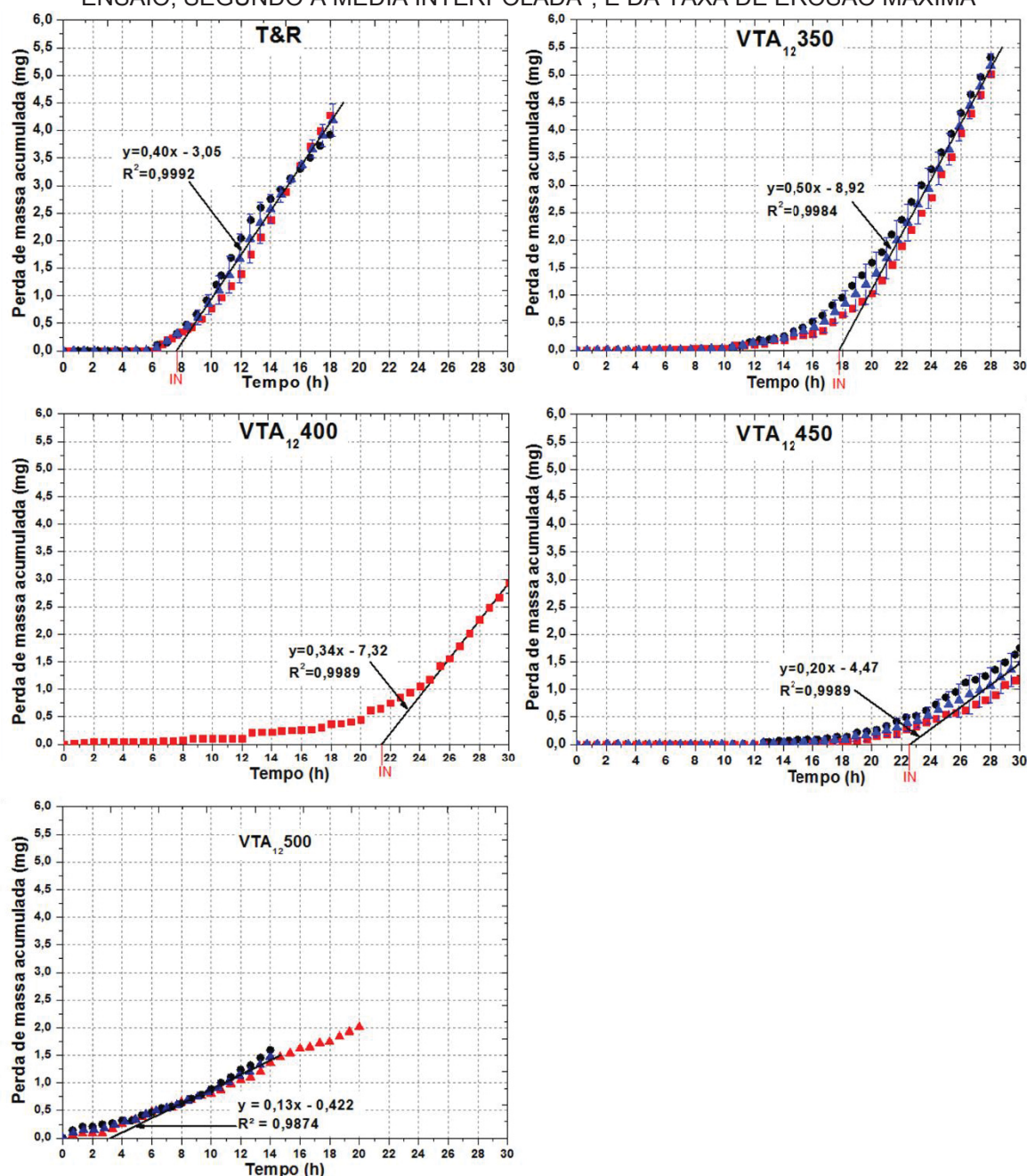


	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5
	(Wt%)				
Fe	76,6	71	56,7	76,1	70,7
Cr	11,5	15,7	29,8	10,7	9,7
C	11	11,3	12,7	12,4	9,1
Ni	-	0,5	-	-	0,4
Mn	0,4	0,4	-	0,4	0,5
Co	-	0,4	-	-	-
Si	-	0,3	0,3	0,4	0,4
Al	0,1	0,2	0,2	-	0,3
Mo	0,1	0,1	0,3	0,1	-
O	-	0,1	-	-	-

FONTE: O autor (2017).

APÊNDICE 4 – RESULTADOS COMPLEMENTARES DO ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO

FIGURA 42 – DETERMINAÇÃO DA CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA vs. TEMPO DE ENSAIO, SEGUNDO A MÉDIA INTERPOLADA*, E DA TAXA DE EROÇÃO MÁXIMA**



FONTE: O autor (2017).

*Exceto para a condição VTA₁₂400, que apresenta a curva perda de massa x tempo de um único ensaio

** A condição VTA₁₂450 necessitaria maior exposição ao ensaio para uma determinação mais precisa do período de taxa máxima, uma vez que este período não pode ser claramente identificado na curva perda de massa vs tempo. Logo, o valor estipulado corresponde à taxa de erosão relacionada aos últimos pontos de medição. **De acordo com o formato da curva, a amostra na condição VTA₁₂500 ao alcançar 20 h (FIGURA 29), de ensaio, teria alcançado o estágio terminal. Isto, porém, não está de acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

ANEXO 1 – CARACTERÍSTICAS DA CAMADA CEMENTADA POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA (DADOS COMPLEMENTARES)

TABELA 7 – ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA OBTIDA NAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA POR 12 h A 350, 400, 450 E 500 °C.

Série	Valor médio (μm)	Desvio padrão (\pm)
VTA ₁₂ 350	1,8	0,13
VTA ₁₂ 400	2,2	0,16
VTA ₁₂ 450	2,6	0,21
VTA ₁₂ 500	3,5	0,15

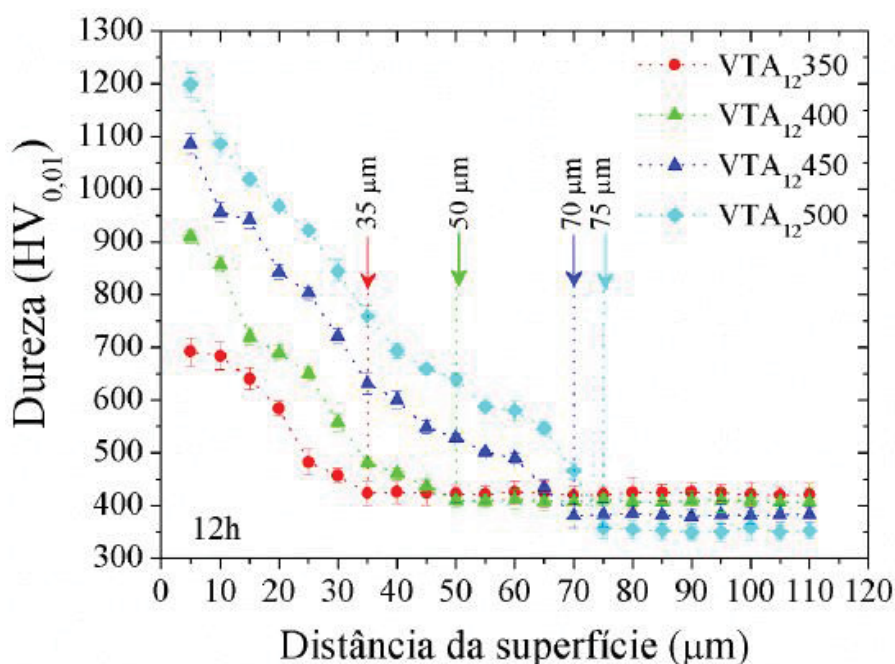
FONTE: SCHEUER (2015).

TABELA 8 – RAZÕES H/E E H^3/E^2 , PROFUNDIDADE MÁXIMA DE PENETRAÇÃO (h_{max}), PROFUNDIDADE DO RECUO RESIDUAL (h_f), E RECUPERAÇÃO ELÁSTICA (W_e) DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA DURANTE 12 h A 350, 400, 450 e 500° C.

Condição	H/E	H^3/E^2 (GPa)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	W_e (%)
NC	$0,022 \pm 0,003$	$0,0028 \pm 0,0005$	1241	1512	19 ± 04
350° C	$0,028 \pm 0,002$	$0,0048 \pm 0,0008$	525	1250	42 ± 11
400° C	$0,030 \pm 0,003$	$0,0070 \pm 0,0020$	383	1077	53 ± 12
450° C	$0,038 \pm 0,003$	$0,0140 \pm 0,0030$	478	1055	50 ± 08
500° C	$0,047 \pm 0,002$	$0,0260 \pm 0,0035$	404	1014	50 ± 07

FONTE: SCHEUER (2015)

FIGURA 43 – PERFIL DE DUREZA NA ESCALA VICKERS DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 420 CEMENTADAS POR PLASMA DURANTE 12 h A 350, 400, 450 e 500 °C.



FONTE: SCHEUER (2015).

ANEXO 2 – PERDA DE MASSA APRESENTADA PELO AÇO CA6M SUBMETIDO A ENSAIO DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO

TABELA 9 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DO AÇO CA-NM EM FUNÇÃO DO TEMPO
DE ENSAIO (COMPARATIVO TRATADAS TERMICA E TERMOQUIMICAMENTE).

Condição	Equação da reta	Período de incubação	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
5% N ₂ + 95% H ₂ – 6 horas	$y = 1x - 5,3317$	5,33	1,0
5% N ₂ + 95% H ₂ – 12 horas	$y = 0,56x - 5,9$	10,53	0,56
5% N ₂ + 95% H ₂ – 24 horas	$y = 7,4x - 14,642$	11,17	0,34

FONTE: ALLENSTEIN (2012).